

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

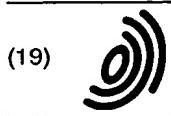
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 793 541 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.09.1999 Patentblatt 1999/38

(51) Int. Cl. 6: B05D 3/06, C07C 271/20,
C08F 2/50, G03F 7/031,
C08F 290/04

(21) Anmeldenummer: 95940937.6

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/CH95/00310

(22) Anmeldetag: 27.12.1995

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/20795 (11.07.1996 Gazette 1996/31)

(54) NCO-TERMINALE VINYLTELOMERE

NCO-TERMINATED VINYL TELOMERS

TELOMERES VINYLIQUES A GROUPES TERMINAUX NCO

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT
SE

• Novartis-Erfindungen Verwaltungsgesellschaft
m.b.H.
1235 Wien (AT)

Benannte Vertragsstaaten:
AT

(30) Priorität: 30.12.1994 CH 396794
30.12.1994 CH 396894

(72) Erfinder:

- CHABRECEK, Peter
Clayton, VIC 3169 (AU)
- LOHMANN, Dieter
4142 Münchenstein (CH)
- DIETLICKER, Kurt
1700 Fribourg (CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.09.1997 Patentblatt 1997/37

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 281 941 EP-A- 0 302 831
EP-A- 0 632 329

(73) Patentinhaber:

- Novartis AG
4058 Basel (CH)

Benannte Vertragsstaaten:

BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

EP 0 793 541 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsentrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue NCO-terminale Vinyltelomere, die sich insbesondere für die Modifizierung von Oberflächen und als Beschichtungsmaterial eignen, darüber hinaus aber auch zur Herstellung von polymerisierbaren

5 Verbindungen oder segmentierten Copolymeren, die sich zu Polymeren umsetzen respektive in Formkörper überführen lassen, ferner Formkörper enthaltend derartige Polymere, ferner die Verwendung der Polymere zur Herstellung von Formkörpern und Verfahren zur Herstellung der Polymere und der Formkörper. Bevorzugte Formkörper sind ophthalmische Linsen, insbesondere Kontaktlinsen. Die Vinyltelomere zeichnen sich unter anderem dadurch gegenüber bekannten Vinyltelomeren aus, dass sie eine engere Molekulargewichtsverteilung der jeweiligen, aus dem oder den 10 verwendeten Vinylmonomeren, gebildeten Kettenlängen aufweisen und dadurch, dass sie mit der besonders reaktiven Isocyanatgruppe mono-funktionalisiert sind.

[0002] Die EP-A-0 281 941 offenbart u.a. mit einer Isocyanatgruppe mono-funktionalisierte Photoinitiatoren, nicht jedoch deren Verwendung zur Herstellung von OCN-terminalen Vinyltelomeren.

[0003] Bei den erfindungsgemäßen OCN-terminalen Vinyltelomeren handelt es sich um Verbindungen der Formel I,



worin

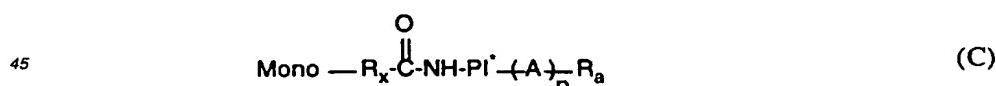
20 PI* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht,
A für einen bivalenten, substituierten 1,2-Ethylenrest steht, der sich von einem copolymerisierbaren Vinylmonomer dadurch ableitet, dass die Vinyl-Doppelbindung durch eine Einfachbindung ersetzt ist,
R_a für eine einwertige Gruppe steht, die geeignet ist, als Kettenabbrerer einer Polymerisation zu dienen, und p für eine ganze Zahl von 3 bis 500 steht.

25 [0004] Die Gruppe -(A)_p- in Formel I bzw. die für deren Herstellung verwendeten Vinylmonomere enthalten vorzugsweise keine H-aktiven Gruppen.

[0005] Die erfindungsgemäßen Vinyltelomere der Formel I lassen sich dadurch aufbauen, dass ein Photoinitiator der Formel B,



worin PI* wie vorstehend definiert ist und R_{aa} für den Teil eines Photoinitiators steht, der bei einer Aufspaltung des Photoinitiators das weniger reaktive Radikal bildet, mit einem Vinylmonomer auf an sich bekannte Weise umgesetzt wird,
35 das als Bestandteil "A" in das Vinyltelomere eingebaut wird, worin A wie vorstehend definiert ist. Der Kettenabbruch erfolgt beispielsweise durch das weniger reaktive Radikal des Photoinitiators R_{aa} der Formel B oder durch andere geeignete Kettenabbrerer, die unter den Reaktionsbedingungen im Reaktionsgemisch vorliegen, wie z.B. H-Radikale oder OH-Radikale oder aus Lösungsmittel gebildete Radikale. Die Variable R_a ist bevorzugt der Bestandteil R_{aa} des Photoinitiators der Formel B.
40 [0006] Bei den erfindungsgemäßen polymerisierbaren Verbindungen handelt es sich um Verbindungen der Formel C,

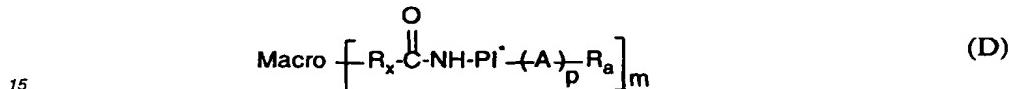


worin Mono für einen einwertigen Rest eines Vinylmonomeren steht, von dem die Gruppe R_x-H entfernt ist.

50 R_x unabhängig voneinander für eine Bindung, -O-, -NR_N- oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,
PI* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht,
A für einen bivalenten, substituierten 1,2-Ethylenrest steht, der sich von einem copolymerisierbaren Vinylmonomer dadurch ableitet, dass die Vinyl-Doppelbindung durch eine Einfachbindung ersetzt ist,
55 R_a für eine einwertige Gruppe steht, die geeignet ist, als Kettenabbrerer einer Polymerisation zu dienen, und p für eine ganze Zahl von 3 bis 500 steht.

EP 0 793 541 B1

- [0007] Die Bedeutung "Bindung" für R_x ist nur für den Fall relevant, dass eine Gruppe OH im einwertigen Rest eines Vinylmonomeren als Bestandteil einer COOH-Gruppe vorliegt. Eine COOH-Gruppe reagiert mit einer Isocyanat-Gruppe unter Abspaltung von CO_2 und unter Ausbildung einer Bindung "-CO-NH-". Nur in diesem Fall bedeutet R_x eine Bindung im Reaktionsprodukt, nicht jedoch in einem Ausgangsprodukt enthaltend die Gruppe " R_x -H".
- 5 [0008] Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Verbindungen der Formel C lassen sich dadurch aufbauen, dass ein Vinyltelomer der Formel I, wie vorstehend definiert, auf an sich bekannte Weise mit einem Vinylmonomer umgesetzt wird, das mindestens eine Gruppe R_x -H enthält, worin R_x wie vorstehend definiert ist aber von einer Bindung verschieden ist.
- 10 [0009] Bei den erfindungsgemäßen segmentierten Copolymeren handelt es sich um unvernetzte aber gegebenfalls vernetzbare Copolymerne der Formel D,



worin Macro für einen m-wertigen Rest eines Makromeren steht, von dem die Anzahl von m Gruppen R_x -H entfernt ist,

20 R_x unabhängig voneinander für eine Bindung, -O-, -NR_N- oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,
 PI* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht,
 A für einen bivalenten, substituierten 1,2-Ethylenrest steht, der sich von einem copolymerisierbaren Vinylmonomer dadurch ableitet, dass die Vinyl-Doppelbindung durch eine Einfachbindung ersetzt ist,

25 jedes R_a unabhängig voneinander für eine einwertige Gruppe steht, die geeignet ist, als Kettenabbrecher einer Polymerisation zu dienen,
 p unabhängig von m für eine ganze Zahl von 3 bis 500 steht und
 m für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.

- 30 [0010] Die Bedeutung "Bindung" für R_x ist nur für den Fall relevant, dass eine Gruppe OH im Makromer als Bestandteil einer COOH-Gruppe vorliegt. Eine COOH-Gruppe reagiert mit einer Isocyanat-Gruppe unter Abspaltung von CO_2 und unter Ausbildung einer Bindung "-CO-NH-". Nur in diesem Fall bedeutet R_x eine Bindung im Reaktionsprodukt, nicht jedoch in einem Ausgangsprodukt enthaltend die Gruppe " R_x -H".
- [0011] Unter einem segmentierten Copolymer werden erfindungsgemäss Blockcopolymere, Ppropfcopolymere, insbesondere Kammcopolymere, oder Sterncopolymere verstanden.
- 35 [0012] Die erfindungsgemäßen segmentierten Copolymerne der Formel D lassen sich dadurch aufbauen, dass ein Makromer der Formel A:



40 worin Macro, R_x und m wie vorstehend definiert sind aber R_x von einer Bindung verschieden ist, mit einem Vinyltelomeren der Formel I auf an sich bekannte Weise umgesetzt wird,



- 45 worin PI*, A, R_a und p wie vorstehend definiert sind.
- [0013] Das erfindungsgemäss geeignete Makromer der Formel A weist eine Anzahl von m Gruppen -R_xH auf, bei denen es sich um Hydroxygruppen (auch um solche, die Bestandteil einer Carboxylgruppe -COOH sind), Aminogruppen oder Niederalkylaminogruppen (auch um solche, die Bestandteil einer Amidgruppe -CONR_N sind) oder Mercaptogruppen handelt. Diese Gruppen sind mit der Isocyanatgruppe des Photoinitiators der Formel B coreaktiv. Analoges gilt für die Vinylmonomere, die den Rest "Mono" in einer Verbindung der Formel C beisteuern.
- [0014] Der Index p steht vorzugsweise für eine Zahl von 5 bis 200, insbesondere für eine Zahl von 10 bis 100.
- [0015] Der Index m steht vorzugsweise für eine Zahl von 2 bis 15, insbesondere für eine Zahl von 2 bis 5.
- [0016] Bei den erfindungsgemäßen Polymeren handelt es sich um die Polymerisationsprodukte eines polymerisationsfähigen Gemisches, das die folgenden Bestandteile enthält:

a) eine polymerisationsfähige Verbindung der Formel C wie vorstehend definiert,

- b) gegebenenfalls ein copolymerisierbares Vinylmonomer
- c) einen copolymerisierbaren Vernetzer; oder um die Polymerisationsprodukte eines polymerisationsfähigen Gemisches, das die folgenden Bestandteile enthält:
- 5 aa) eine polymerisationsfähige Verbindung der Formel D wie vorstehend definiert, worin im Bestandteil -(A)_p- eine reaktive Gruppe enthalten ist,
- 10 bb) gegebenenfalls ein copolymerisierbares Vinylmonomer
- cc) einen Vernetzer, der mit der reaktiven Gruppe im Bestandteil -(A)_p- der Verbindung der Formel D coreaktiv ist.

[0017] In den genannten polymerisationsfähigen Gemischen wird eine Verbindung der Formel C oder D, falls ein copolymerisierbares Vinylmonomer verwendet wird, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 90 Gewichtsprozent eingesetzt, insbesondere von 20 bis 80 Gewichtsprozent, ein copolymerisierbares Vinylmonomer wird dann, d.h. falls anwesend, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 90 Gewichtsprozent, insbesondere von 20 bis 80 Gewichtsprozent, eingesetzt, wobei sich diese Gewichtsprozentangaben auf die Mengen der Komponenten a) und b) bzw. aa) und bb) relativ zueinander beziehen. Ein Vernetzer c) oder cc) wird vorzugsweise in einer Menge von bis zu 25 Gewichtsprozent, insbesondere in einer Menge von bis zu 12,5 Gewichtsprozent, eingesetzt, bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b) beziehungsweise aa) und bb).

[0018] Bei einem copolymerisierbaren Vernetzer c), wie im vorstehenden Absatz erwähnt, handelt es sich um einen typischen oligovinylischen Vernetzer, wie im Stand der Technik bekannt. Bei einem Vernetzer cc), wie im vorstehenden Absatz erwähnt, handelt es sich um eine oligofunktionelle Verbindung, die mit im -(A)_p- Teil enthaltenen reaktiven Gruppen coreaktiv ist.

[0019] Unter einer reaktiven Gruppe im -(A)_p- Teil wird grundsätzlich jede reaktive Gruppe verstanden, die gegenüber einer Isocyanatgruppe inert bzw. reaktionsträge ist, beispielsweise die Isocyanatgruppe oder die Epoxygruppe. Eine hiermit coreaktive Gruppe einer oligofunktionellen Verbindung ist beispielsweise die Aminogruppe oder die Hydroxygruppe. Geeignete oligofunktionelle Verbindungen sind daher in diesem Fall z.B. Diamine, Diole oder Aminoalkohole.

30 Weitere Beispiele sind dem Fachmann bekannt.

[0020] Die Gruppen, von denen, je nach Bedeutung des Index m, 1 bis 100 an das Makromer der Formel A gebunden sind, sind entweder endständig oder pendent oder endständig und pendent.

[0021] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat das Makromer der Formel A zwei endständige Gruppen R_xH. Ein hieraus gebildetes erfindungsgemässes segmentiertes Copolymer der Formel D bzw. ein Blockcopolymer der Formel D ist ebenfalls besonders bevorzugt und wird in dieser Erfindung als Triblockcopolymer bezeichnet: Der zentrale Block wird im wesentlichen durch das Makromer gebildet, an das zwei Photoinitiatorrest-(A)_p-R_a- Blöcke gebunden sind.

[0022] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist das Makromer der Formel A nur pendent Gruppen R_xH auf. Ein hieraus gebildetes erfindungsgemässes segmentiertes Copolymer der Formel D bzw. ein Ppropfcopolymer der Formel D ist ebenfalls bevorzugt und wird in dieser Erfindung als Kammpolymer bezeichnet: Der Rücken oder Steg des Kammes wird durch das Makromer gebildet, an das mehrere Photoinitiatoren pendent gebunden sind, die Zinken oder Zähne des Kammes werden im wesentlichen durch die bivalenten Reste A gebildet, die über den Rest des Photoinitiators gebunden sind.

[0023] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist ein cylisches Makromer der Formel A pendent Gruppen R_xH auf. Ein hieraus gebildetes erfindungsgemässes segmentiertes Copolymer der Formel D bzw. ein Ppropfcopolymer der Formel D ist ebenfalls bevorzugt und wird in dieser Erfindung als Sternpolymer bezeichnet: Der Mittelpunkt des Sterns wird durch das Makromer gebildet, an das mehrere Photoinitiatoren pendent gebunden sind, die Strahlen des Sterns werden im wesentlichen durch die bivalenten Reste A gebildet, die über den Rest des Photoinitiators gebunden sind.

[0024] Es ist bedeutsam, dass die erfindungsgemässen Vinyltelomere, die hieraus erhältlichen segmentierten Copolymere oder polymerisierbaren Verbindungen und die hieraus erhältlichen vernetzten Polymere sich in ihren Eigenschaften in überraschender Weise von herkömmlichen Komponenten unterscheiden. Dies gilt zum einen deshalb, weil sich die Kettenlänge der Vinylmonomere (siehe -(A)_p- in Formel I) erfindungsgemäss weitgehend kontrollieren lässt, so dass z.B. eine vergleichsweise enge Molekulargewichtsverteilung erreicht werden kann. Ferner sind die Vinyltelomere der Formel I überraschenderweise frei oder zumindestens im wesentlichen frei von den Homopolymeren des jeweils verwendeten Vinylmonomeren sowie von Bis-OCN-terminierten Telomeren und Polymeren, die sonst üblicherweise durch Nebenreaktionen entstehen. Diese vorteilhaften Eigenschaften werden im Zuge der Herstellung der erfindungsgemässen polymerisierbaren Verbindungen der Formel C, der segmentierten Copolymere der Formel D und der

genannten Polymere auf diese übertragen.

[0025] Ferner weisen die erfundungsgemäßen Vinyltelomere und die hieraus erhältlichen Produkte, wie sie z.B. vorstehend beschrieben sind, die Vorteile auf, dass sie durch eine einfache und schnelle Synthese mittels UV-Polymerisation zugänglich sind, dass bei ihrer Herstellung wenig Nebenreaktionen auftreten, dass die Produkte in aller Regel farblos sind und dass sie sich auch ausgehend von thermisch labilen Vinylmonomeren herstellen lassen. Es entstehen praktisch keine nicht mit der Isocyanatgruppe terminierten Vinyltelomere oder entsprechende Folgeprodukte durch eine etwaige Initiierung einer Homopolymerisation des Vinylmonomeren durch das zweite Radikalfragment des Photoinitiatoren. Stattdessen zeigt das zweite, weniger reaktive Radikal offensichtlich während der Photopolymerisation einen gewissen Käfigeffekt und wirkt als effizienter Kettenabbrücker anstatt seinerseits eine Homopolymerisation des Vinylmonomeren zu starten. Auch wurden keine Nebenreaktionen beobachtet, die zu α,ω -difunktionellen Telomeren oder Polymeren führen.

[0026] Die erfundungsgemäßen Copolymere der Formel D oder die polymerisierbaren Verbindungen der Formel C lassen sich gezielt zu Folgeprodukten umsetzen bzw weiterverarbeiten. Insbesondere hervorzuheben ist der Umstand, dass die unvernetzten Verbindungen der Formel C oder D sich auf einfache Weise in vernetzte Polymere einbauen lassen, z.B. dadurch dass die Umsetzung einer Verbindung der Formel C oder D in Gegenwart eines Vernetzers durchgeführt wird. Zusätzlich zu einer derartigen Vernetzung, oder alternativ dazu, können erfundungsgemäße Verbindungen der Formel C oder D modifiziert werden, wenn sie im Teil -(A)- gemäß Formel I reaktive Gruppen aufweisen.

[0027] Bei derartigen reaktiven Gruppen kann es sich beispielsweise um Isocyanat- oder Epoxygruppen handeln, die von einem Vinylisocyanat oder einer Vinylepoxyverbindung stammen, wie beispielsweise von 2-Isocyanatoethylmethacrylat oder Glycidyl(meth)acrylat, die nachträglich mit einem Hydroxyniederalkyl(meth)acrylat, beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat umgesetzt werden. Die C-C-Doppelbindungen eines Hydroxyniederalkyl(meth)acrylates, die auf die so beschriebene Weise eingebaut wurden, gestatten eine Vernetzung zu einem erfundungsgemäßen Polymeren und / oder die Copolymerisation mit einem weiteren Vinylmonomeren oder Divinylmonomeren.

[0028] Vor- und nachstehend steht eine Formulierung "(meth)acrylat" abkürzend für "methacrylat oder acrylat".

[0029] Alle die vorstehend genannten Eigenschaften machen die erfundungsgemäßen Polymere geeignet für eine Fülle von Einsatzzwecken als Formkörper verschiedener Art, wie als biomedizinische Materialien, z.B. Implantate, ophthalmische Linsen, insbesondere künstliche Hornhaut, intraokulare Linsen oder, ganz besonders bevorzugt, Kontaktlinsen, oder als medizinische Instrumente, Geräte, Membranen, Drug-Delivery Systeme, oder als Beschichtungen auf anorganischen oder organischen Materialien. Darüberhinaus sind die unvernetzten Vinyltelomere der Formel I nicht nur als Ausgangsmaterialien für die erfundungsgemäßen Polymere geeignet, sondern auch hervorragend für die Herstellung von modifizierten Oberflächen geeignet, wie von biomedizinischen Materialien, ophthalmischen Linsen, insbesondere Kontaktlinsen, oder Implantaten, sowie für Beschichtungen auf anorganischen oder organischen Materialien. Hierzu bedarf es nur der Umsetzung der hochreaktiven Isocyanatgruppe der Vinyltelomere der Formel I mit H-aktiven Gruppen der jeweiligen Oberfläche. Mit hydrophilen Komponenten "A" entstehen amphiphile Block-, Kamm- oder Sternpolymere, die oberflächenaktive Eigenschaften besitzen und z.B. als Emulgatoren geeignet sind.

[0030] Die Erfindung betrifft daher unter anderem Formkörper, insbesondere Kontaktlinsen aus den genannten segmentierten Copolymeren, polymerisierbaren Verbindungen oder Polymeren. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Kontaktlinsen, aus den genannten segmentierten Copolymeren, polymerisierbaren Verbindungen oder Polymeren, sowie die Verwendung der genannten segmentierten Copolymere, polymerisierbaren Verbindungen oder Polymere zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Kontaktlinsen, sowie die Verwendung der erfundungsgemäßen Vinyltelomere zur Herstellung von modifizierten Oberflächen bzw. Beschichtungen, insbesondere der Oberflächen von Kontaktlinsen.

[0031] Bei den Makromeren der Formel A handelt es sich bevorzugt um Oligomere oder Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 10000 Dalton und sie enthalten bevorzugt mindestens 3, bevorzugter 3 bis 50 und besonders bevorzugt 5 bis 20 Struktureinheiten. Der Übergang zwischen Oligomeren und Polymeren ist bekannterweise fließend und nicht genau abzugrenzen. Die Polymeren können 50 bis 10000, bevorzugter 50 bis 5 000 Struktureinheiten enthalten und ein mittleres Molekulargewicht von 10 000 bis 2 000 000, bevorzugt 10 000 bis 500 000 aufweisen. Die Oligomeren und Polymeren können auch bis zu 95 Mol-%, bevorzugter 5 bis 90 Mol-% comonomere Struktureinheiten ohne H-aktive Gruppen (dieser Terminus ist hier gleichbedeutend mit " R_xH - Gruppen", die wie vorstehend definiert sind, mit der Massgabe, dass R_x in diesem Fall von einer Bindung verschieden ist) enthalten, bezogen auf das Polymer.

[0032] Bei den Oligomeren und Polymeren mit H-aktiven Gruppen kann es sich um natürliche oder synthetische Oligomere oder Polymere handeln.

[0033] Natürliche Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Oligo- und Polysaccharide oder deren Derivate, Proteine, Glycoproteine, Enzyme und Wachstumsfaktoren. Einige Beispiele sind Peptide, Cyclodextrine, Stärke, Hyaluronsäure, deacetylierte Hyaluronsäure, Chitosan, Trehalose, Cellobiose, Maltotriose, Maltohexaose, Chitohexaose, Agarose, Chitin 50, Amylose, Glucane, Heparin, Xylan, Pectin, Galactan, poly-Galactosamin, Glycosaminoglycane,

EP 0 793 541 B1

Dextran, aminiertes Dextran, Cellulose, Hydroxyalkylcellulosen, Carboxylalkylcellulosen, Heparin, Fucoidan, Chondroitinsulfat, sulfatierte Polysaccharide, Mucopolysaccharide, Gelatine, Zein, Casein, Seidenfibrin, Collagen, Albumin, Globulin, Bilirubin, Ovalbumin, Keratin, Fibronectin und Vitronectin, Pepsin, Trypsin und Lysozym.

- [0034] Bei den synthetischen Oligomeren und Polymeren kann es sich um die Gruppen -COOH, -OH, -NH₂ oder -NHR_N enthaltende Substanzen handeln, wobei R_N bevorzugt C₁-C₆-Alkyl bedeutet. Es kann sich zum Beispiel um verseifte Polymerisate von Vinylestern oder -ethern (Polyvinylalkohol), hydroxylierte Polydiolefine wie z.B. Polybutadien, Polyisopren oder Chloropren; Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sowie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide oder Polymethacrylamide mit Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylresten in der Estergruppe oder Amidgruppe; Polysiloxane mit Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylgruppen; Polyether aus Epoxiden oder Glycidylverbindungen und Diolen; 10 Polyvinylphenole oder Copolymeren von Vinylphenol und olefinischen Comonomeren; sowie Copolymerisate von mindestens einem Monomer aus der Gruppe Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon, Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)acrylsäure-anhydrid oder Hydroxyalkyl oder Aminoalkyl enthaltenden Acrylaten, Methacrylaten, oder Acrylamid oder Methacrylamid, oder hydroxylierten Diolefinen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren wie z.B. Acrylnitril, Olefine, Diolefine, Vinylchlorid, Vinylidenglycidchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylethers und 15 Vinyl ester; oder um Polyoxyalkylene mit endständigen OH- oder Aminoalkyloxygruppen handeln.
- [0035] Bevorzugte Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Cyclodextrine mit insgesamt 6 bis 8 einen Ring bildenden Glucosestruktureneinheiten oder Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylderivaten oder Glucose- oder Maltose-substituierten Derivaten, wovon mindestens eine Strukturheit der Formel (V) entspricht,

20

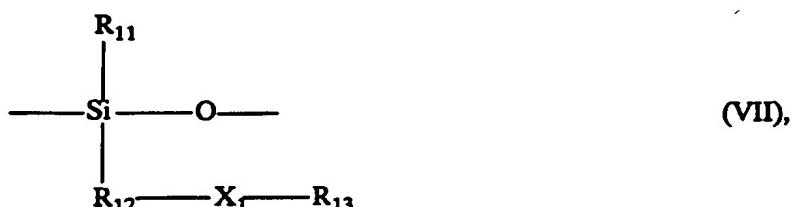


25

- worin R₇, R₈ und R₉ unabhängig voneinander H, C₁-C₄-Alkyl, besonders Methyl, C₂-C₆-Acyl, besonders Acetyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, besonders Hydroxymethyl oder 2-Hydroxyeth-1-yl, C₂-C₁₀-Aminoalkyl und besonders C₂-C₄-Aminoalkyl, 30 zum Beispiel 2-Aminoeth-1-yl oder 3-Aminoprop-1-yl oder 4-Aminobut-1-yl bedeuten, X₁ für -O- oder -NR_{1B}-steht, wobei pro Cyclodextrineinheit insgesamt 1 bis 10 und bevorzugt 1 bis 6 X₁-NR_{1B}-bedeuten können und die restlichen X₁ für -O- stehen, wobei R_{1B} Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet.
- [0036] Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Oligo- oder Polysiloxane mit OH- oder NH₂-Gruppen in Alkyl-, Alkoxyalkyl- oder Aminoalkylengruppen oder -seitenketten. Es kann sich um statistische oder 35 Blockoligomere oder Blockpolymere handeln. Bevorzugtere Oligomere und Polymere sind solche, die

a) 5 bis 100 Mol-% Strukturelemente der Formel (VII)

40

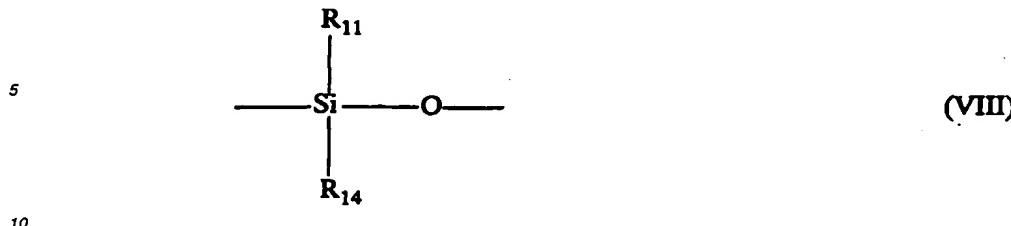


45

50 und

b) 95 bis 0 Mol-% Strukturelemente der Formel (VIII)

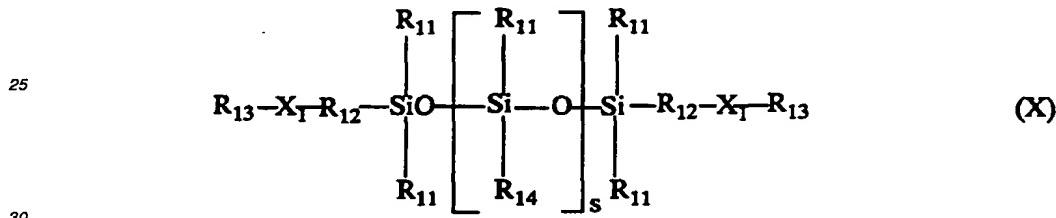
55



enthalten, bezogen auf das Oligomer oder Polymer, worin R_{11} gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit F substituiertes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl, Niederalkenyl, Cyaniederalkyl oder Aryl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Vinyl, Allyl, Cyanpropyl oder Trifluormethyl darstellt, R_{12} $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$ -Alkylen, bevorzugt 1,3-Propylen, $-(\text{CH}_2)_z\text{-}(\text{O}-\text{CH}_2\text{-CHCH}_3)_z-$, $-(\text{CH}_2)_z\text{-}(\text{O}-\text{CH}_2\text{-CH}_2)_z-$ oder $-(\text{CH}_2)_z\text{-NH-}(\text{CH}_2)_z\text{-NH-}$, bevorzugt $-(\text{CH}_2)_3\text{-}(\text{O}-\text{CH}_2\text{-CHCH}_3)_2-$ oder $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-}(\text{CH}_2)_2\text{-NH-}$ bedeutet, wobei z eine ganze Zahl von 2 bis 4 darstellt, R_{14} die Bedeutung von R_{11} hat oder $-\text{R}_{12}\text{-X}_1\text{-H}$ oder $-\text{R}_{12}\text{-X}_1\text{-R}_{15}\text{-H}$ darstellt, X_1 für $-\text{O-}$ oder $-\text{NH-}$ steht, R_{13} für einen Rest R_xH steht, und R_{15} eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-\text{C(O)-(CHOH)}_r\text{-CH}_2\text{-O-}$ darstellt, worin r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

15

20 [0037] Bevorzugte oligomere oder polymere Siloxane sind auch solche der Formel (X)

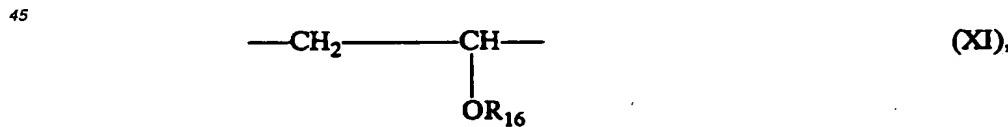


worin R_{11} gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit F substituiertes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl, Vinyl, Allyl oder Phenyl, bevorzugt Methyl darstellt, R_{12} $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$ -Alkylen, bevorzugt 1,3-Propylen bedeutet, R_{14} die Bedeutung von R_{11} hat oder $-\text{R}_{12}\text{-X}_1\text{-H}$ oder $-\text{R}_{12}\text{-X}_1\text{-R}_{15}\text{-H}$ darstellt, X_1 für $-\text{O-}$ oder $-\text{NH-}$ steht, s für eine ganze Zahl von 1 - 1000 und bevorzugt von 1 - 150 steht, und R_{13} für einen Rest R_xH steht, und R_{15} eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-\text{C(O)-(CHOH)}_r\text{-CH}_2\text{-O-}$ darstellt, worin r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht. X_1 steht hier bevorzugt für $-\text{NH-}$.

35 [0038] Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind solche auf der Basis von Oligo- und Polyvinylalkohol. Es kann sich um Homopolymere mit $-\text{CH}_2\text{CH(OH)}$ -Struktureinheiten oder um Copolymere mit anderen mono- oder bival-
40 lanten Struktureinheiten von Olefinen handeln.

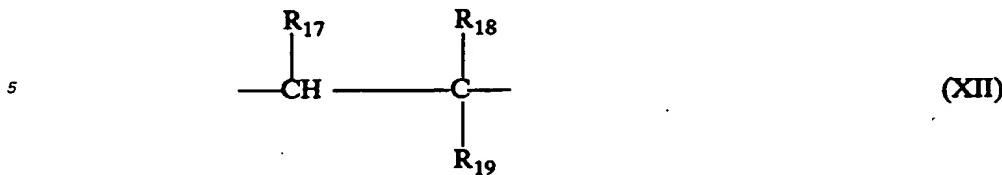
[0039] Bevorzugter sind solche Oligomere und Polymere, welche

a) 5 bis 100 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XI)



und

b) 95 bis 0 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XII)



10 enthalten, worin R_{16} einen Rest R_xH darstellt, R_{17} für H, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $-COOR_{20}$ oder $-COO^\ominus$ steht, R_{18} H, F, Cl, CN oder $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl bedeutet, und R_{19} H, OH, $R_{10}\text{-}H$, F, Cl, CN, $R_{20}\text{-}O$, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl, $-COO^\ominus$, $-COOR_{20}$, $-OCO\text{-}R_{20}$, Methylphenyl oder Phenyl darstellt, wobei R_{10} eine direkte Bindung, $-(C_1\text{-}C_4\text{-Alkylen-O})$ oder $-(C_2\text{-}C_{10}\text{-Alkylen-NH})$ darstellt und R_{20} für $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl, $C_5\text{-}C_7$ -Cycloalkyl, $(C_1\text{-}C_{12}\text{-Alkyl})\text{-}C_5\text{-}C_7\text{-cycloalkyl}$, Phenyl, $(C_1\text{-}C_{12}\text{-Alkyl})\text{-phenyl}$, Benzyl oder $(C_1\text{-}C_{12}\text{-Alkyl})\text{-benzyl}$ steht.

15

[0040] R_{17} steht bevorzugt für H. Bedeutet R_{17} Alkyl, so handelt es sich bevorzugt um Methyl oder Ethyl. Bedeutet R_{17} $-COOR_{20}$, so stellt R_{20} bevorzugt $C_1\text{-}C_{12}$, besonders $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl dar.

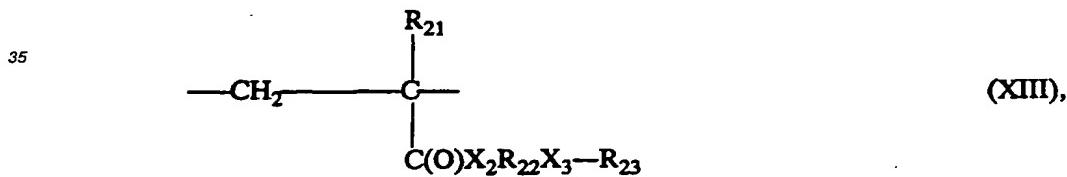
[0041] Bedeutet R_{18} Alkyl, so handelt es sich bevorzugt um $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl. R_{18} steht bevorzugt für H, Cl oder $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl.

[0042] Bedeutet R_{19} die Gruppe $R_{20}\text{-}O$, so stellt R_{20} bevorzugt $C_1\text{-}C_{12}$, besonders $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl dar. Bedeutet R_{19} Alkyl, so enthält es bevorzugt 1 bis 6, besonders 1 bis 4 C-Atome. Bedeutet R_{19} die Gruppe $-COOR_{20}$, so stellt R_{20} bevorzugt $C_1\text{-}C_{12}$, besonders $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl dar. Bedeutet R_{19} die Gruppe $-OCO\text{-}R_{20}$, so stellt R_{20} bevorzugt $C_1\text{-}C_{12}$, besonders $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, Phenyl oder Benzyl dar.

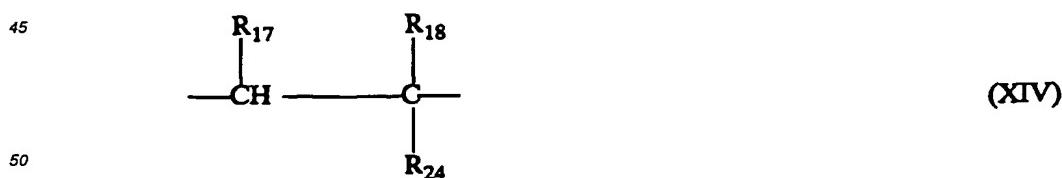
[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform stehen R_{17} für H, R_{18} für H, F, Cl, Methyl oder Ethyl, und R_{19} für H, OH, F, Cl, CN, $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Hydroxyalkoxy, $-COO\text{-}C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $-OOC\text{-}C_1\text{-}C_6$ -Alkyl oder Phenyl.

[0044] Besonders bevorzugt sind solche Oligomeren und Polymeren, worin R_{17} H bedeutet, R_{18} H oder Methyl darstellt, und R_{19} H, OH, CN, Methyl, OCH_3 , $O(CH_2)_tOH$ oder $-COOCH_3$ bedeutet, und t für ganze Zahlen von 2 bis 6 steht.

[0045] Eine weitere bevorzugte Gruppe von Oligomeren und Polymeren sind teilweise oder vollständig hydroxyalkylierte Oligo- oder Polyacrylate oder -methacrylate beziehungsweise -acrylamide oder -methacrylamide. Sie können zum Beispiel 5 bis 100 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XIII)



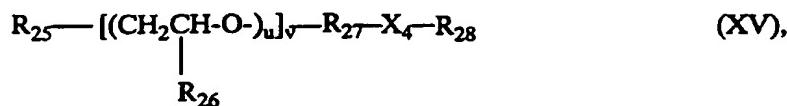
und 95 bis 0 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XIV)



55 enthalten, worin R_{21} H oder Methyl bedeutet, X_2 und X_3 unabhängig voneinander -O- oder -NH- darstellen, R_{22} für $-(CH_2)_c-$ steht und c eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 bedeutet, R_{23} einen Rest der Formel R_xH darstellt, R_{17} und R_{18} die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, und R_{24} die gleiche Bedeutung wie R_{19} hat oder $C(O)X_2R_{22}X_3H$ bedeutet. Für R_{17} , R_{18} und R_{19} gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen. Für X_2 und X_3 gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

[0046] Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind solche aus Polyalkylenoxiden. Es kann sich zum Beispiel um solche der Formel (XV) mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Struktureinheiten $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{R}_{26})\text{-O]}-$ handeln,

5



10

worin R_{25} die Gruppe $\text{R}_{28}\text{-X}_4$ - darstellt oder der Rest eines Alkohols oder Polyols mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Wertigkeit dieses Restes von 1 bis v beträgt, R_{26} H, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und insbesondere bevorzugt Methyl bedeutet, R_{27} zusammen mit X_4 eine direkte Bindung oder R_{27} $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkylen, vorzugsweise $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkylen und insbesondere bevorzugt 1,3-Propylen darstellt, X_4 für -O- oder -NH-steht, R_{28} einen Rest der Formel R_xH bedeutet, u für einen Zahlenwert von 3 bis 10 000, bevorzugt 5 bis 5 000, besonders bevorzugt 5 bis 1000 und insbesondere bevorzugt 5 bis 100 steht, und v eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 bedeutet.

[0047] R_{25} kann der ein- bis vierwertige Rest eines Alkohols oder Polyols sein. Wenn es sich bei R_{25} um den Rest eines Alkohols handelt, so bedeutet R_{25} vorzugsweise lineares oder verzweigtes $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Alkyl oder -Alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_8$ - und besonders $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkyl, $-\text{CH}_2\text{-}(\text{C}_5\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl})$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl und besonders Phenyl und Naphthyl, $\text{C}_7\text{-C}_{16}$ -Aralkyl und besonders Benzyl und 1-Phenyleth-2-yl. Die cyclischen beziehungsweise aromatischen Reste können mit $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkoxy substituiert sein.

[0048] Wenn es sich bei R_{25} um den Rest eines Diols handelt, so bedeutet R_{25} vorzugsweise verzweigtes und besonders lineares $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Alkylen oder Alkenylen und bevorzugter $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Alkylen, $\text{C}_3\text{-C}_8$ - und besonders $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkylen, $-\text{CH}_2\text{-}(\text{C}_5\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl})$, $-\text{CH}_2\text{-}(\text{C}_5\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl})\text{-CH}_2$, $\text{C}_7\text{-C}_{16}$ -Aralkylen und besonders Benzyliden, $-\text{CH}_2\text{-}(\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl})\text{-CH}_2$ und besonders Xylylen. Die cyclischen beziehungsweise aromatischen Reste können mit $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy substituiert sein.

[0049] Wenn es sich bei R_{25} um einen dreiwertigen Rest handelt, so leitet sich dieser von aliphatischen oder aromatischen Triolen ab. R_{25} ist bevorzugt ein dreiwertiger aliphatischer Rest mit 3 bis 12 C-Atomen, der sich besonders von Triolen mit vorzugsweise primären Hydroxylgruppen ableitet. Besonders bevorzugt stellt R_{25} $-\text{CH}_2\text{(CH-)}\text{CH}_2$, $\text{HC}(\text{CH}_2)_3$ oder $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ dar.

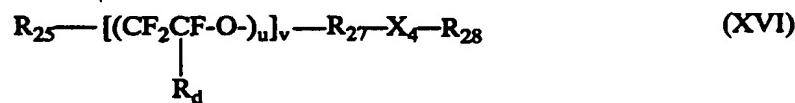
[0050] Wenn es sich bei R_{25} um einen vierwertigen Rest handelt, so leitet sich dieser bevorzugt von aliphatischen Tetrolen ab. R_{25} ist in diesem Fall bevorzugt $\text{C}(\text{CH}_2)_4$.

[0051] Bevorzugt steht R_{25} für einen Rest, der abgeleitet ist von Jeffamine (Texaco), einem Pluriol, einem Poloxamer (BASF) oder Poly(tetramethylenoxid).

[0052] Besonders bevorzugt sind Homo- und Blockoligomere und -polymere mit Struktureinheiten der Formeln $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{-O]}$ - oder $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O]}$ -.

[0053] Geeignet sind auch fluorierte Polyether, die der Formel (XVI)

40



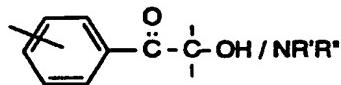
45

entsprechen, worin R_{27} , R_{28} , X_4 , u und v die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, R_{25} die zuvor angegebene Bedeutung hat oder der einwertige Rest eines teil- oder perfluorierten Alkohols mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen, oder der zweiwertige Rest eines teil- oder perfluorierten Diols mit 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 und besonders bevorzugt 2 oder 3 C-Atomen ist, und R_d F oder Perfluoralkyl mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen bedeutet. R_d steht besonders bevorzugt für $-\text{CF}_3$.

[0054] Weitere geeignete Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Polyamine wie z.B. Polyvinylamin oder Polyethylenimine. Ebenfalls geeignet ist Poly- ϵ -Lysin.

[0055] Als Photoinitiator der Formel B ist grundsätzlich jeder Photoinitiator geeignet, der eine Isocyanatgruppe enthält. Derartige Photoinitiatoren sind beispielsweise in der EP-A-632329 bereits beschrieben. Geeignete Photoinitiatoren weisen üblicherweise das Strukturelement

5

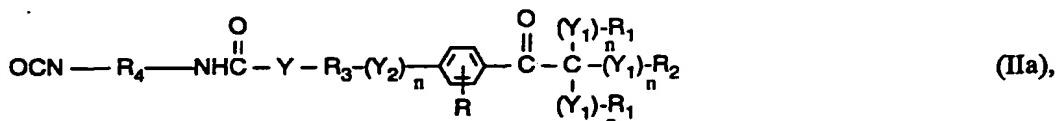


auf (wobei die Formulierung "OH / NR'R''" bedeutet, dass das fragliche Kohlenstoffatom entweder eine OH-Gruppe oder eine NR'R''-Gruppe trägt, worin R' und R'' unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, das mit C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten; oder R' und R'' zusammen -(CH₂)_z-Y₁₁-(CH₂)_z- bedeuten, wobei Y₁₁ eine direkte Bindung, -O-, -S-, oder -NR_{1B}- ist und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet), das bei geeigneter Anregung zwei Radikale bildet, indem die Bindung zwischen dem Benzoyl-Kohlenstoff und dem sp³-Kohlenstoff gespalten wird. Ueblicherweise ist das Benzoylradikal das reaktivere, das in aller Regel eine Polymerisation startet. Die Variable PI* aus Formel B entspricht daher vorzugsweise einem derartigen Benzoylradikal. Dieses Benzoylradikal ist, wie im Stand der Technik bekannt, substituiert und enthält erfindungsgemäß zusätzlich eine Isocyanatgruppe. Aus dem vorstehenden ergibt sich, dass das sp³-Kohlenstoffradikal das weniger reaktive ist, das in der Regel nicht dazu beiträgt, eine Polymerisation zu starten. Stattdessen reagiert es bevorzugt als Kettenabbrücher. Die Variable R_{aa} aus Formel B entspricht daher vorzugsweise einem derartigen sp³-Kohlenstoffradikal.

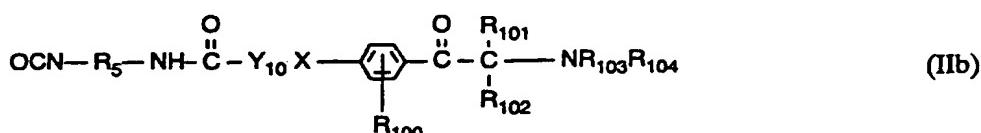
20 [0056] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Photoinitiatoren werden nachstehend beschrieben.

[0057] Die erfindungsgemäße verwendeten funktionellen Photoinitiatoren der Formel B sind vorzugsweise Verbindungen der Formel IIa oder IIb

25



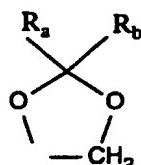
30



35

worin Y O, NH oder NR_{1A} bedeutet; Y₁ O darstellt; Y₂ für -O-, -O-(O)C-, -C(O)-O- oder -O-C(O)-O- steht; die n unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen; R H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₁-C₁₂-AlkylNH darstellen; die R₁ und R₂ unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Hydroxyalkyl oder C₆-C₁₀-Aryl darstellen, oder zwei Gruppen R₁-(Y₁)_n- zusammen -(CH₂)_z- bedeuten, oder die Gruppen R₁-(Y₁)_n- und R₂-(Y₁)_n- zusammen einen Rest der Formel

45

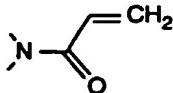


50

bilden; R₃ eine direkte Bindung oder lineares oder verzweigtes C₁-C₈-Alkylen darstellt, das unsubstituiert oder mit -OH substituiert ist und/oder gegebenenfalls mit ein oder mehreren Gruppen -O-, -O-C(O)- oder -O-C(O)-O- unterbrochen ist; R₄ verzweigtes C₃-C₁₈-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₀-Arylen, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₇-C₁₈-Aralkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkylen-C_yH_{2y}- oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy

- substituiertes $-C_yH_{2y}-(C_3-C_8\text{-Cycloalkylen})-C_yH_{2y}$ - bedeutet; R_5 unabhängig die gleiche Bedeutung wie R_4 hat oder lineares $C_3\text{-}C_{18}\text{-Alkylen}$ darstellt; R_{1A} für Niederalkyl steht; x ganze Zahlen von 3 bis 5 bedeutet; y ganze Zahlen von 1 bis 6 bedeutet; R_a und R_b unabhängig voneinander H, $C_1\text{-}C_8\text{-Alkyl}$, $C_3\text{-}C_8\text{-Cycloalkyl}$, Benzyl oder Phenyl darstellen; mit den Massgaben, dass n in den Gruppen $-(Y_1)_n\text{-}R_1$ für 0 steht, wenn R_2 H bedeutet; dass höchstens zwei Y_1 , der $-(Y_1)_n$ -Gruppen O bedeuten sowie n in den anderen $-(Y_1)_n$ -Gruppen für 0 steht; und dass n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 steht, wenn R_3 eine direkte Bindung bedeutet; und worin ferner X bivalentes -O-, -NH-, -S-, Niederalkylen oder
- 5 steht,

10



- bedeutet; Y_{10} -O-(CH_2) $_y$ - oder eine direkte Bindung darstellt, wobei y ganze den von 1 - 6 bedeutet und dessen endständige CH_2 -Gruppe mit dem benachbarten X in Formel (IIb) verknüpft ist; R_{100} H, $C_1\text{-}C_{12}\text{-Alkyl}$, $C_1\text{-}C_{12}\text{-Alkoxy}$, $C_1\text{-}C_{12}\text{-AlkylnH-}$ oder $-NR_{1A}R_{1B}$ darstellt, wobei R_{1A} für Niederalkyl und R_{1B} für H oder Niederalkyl steht; R_{101} für lineares oder verzweigtes Niederalkyl, Niederalkenyl oder Arylniederalkyl steht; R_{102} unabhängig von R_{101} die gleiche Bedeutung wie R_{101} hat oder Aryl bedeutet, oder R_{101} und R_{102} zusammen $-(CH_2)_m$ - bedeuten, wobei m ganze den von 2 - 6 bedeutet; R_{103} und R_{104} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, das mit $C_1\text{-}C_4\text{-Alkoxy}$ substituiert sein kann, Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten; oder R_{103} und R_{104} zusammen $-(CH_2)_z\text{-}Y_{11}\text{-}(CH_2)_z$ - bedeuten, wobei Y_{11} eine direkte Bindung, -O-, -S-, oder NR_{1B} - ist und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet.

- [0058] In einer bevorzugten Ausführungsform steht Y für O.
 [0059] R_{1A} als Alkyl kann zum Beispiel Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl oder Hexyl sein. Bevorzugt stellt R_{1A} Methyl dar.
 25 [0060] Die Gruppe R enthält als Alkyl, Alkoxy oder AlkylnH- bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, und MethylnH-. Insbesondere bevorzugt steht R für H.
 [0061] R_1 ist als Alkyl bevorzugt linear und enthält bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl. Besonders bevorzugt handelt es sich bei R_1 um Methyl
 30 oder Ethyl. R_1 kann als Aryl zum Beispiel Naphthyl und besonders Phenyl bedeuten. Wenn beide Gruppen $R_1\text{-}(Y_1)_n$ - zusammen für $-(CH_2)_x$ - stehen, ist x bevorzugt 4 und besonders bevorzugt 5. R_1 ist als Hydroxyalkyl bevorzugt linear und enthält bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Hydroxymethyl und 2-Hydroxyeth-1-yl.
 [0062] Für R_2 gelten die gleichen Bevorzugungen wie für R_1 . Besonders bevorzugt steht R_2 für H, Methyl oder Ethyl.
 [0063] R_a und R_b bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander H oder $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$, zum Beispiel Methyl oder Ethyl.
 35 [0064] In einer bevorzugten Untergruppe bedeutet R_1 bevorzugt Ethyl und besonders bevorzugt Methyl oder die beiden Gruppen $R_1\text{-}(Y_1)_n$ - zusammen Pentamethylen, steht n in der Gruppe $-(Y_1)_n\text{-}R_2$ bevorzugt für 0, stellt R_2 bevorzugt Methyl, Hydroxymethyl oder H dar und steht R für H.
 [0065] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform stehen in der Gruppe $-(Y_1)_n\text{-}R_2$ Y_1 für O, n für 1 und R_2 für H. Insbesondere steht in diesem Fall n in den Gruppen $R_1\text{-}(Y_1)_n$ - für 0.
 40 [0066] R_3 enthält als Alkylen bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome und bevorzugt ist das Alkylen linear. Einige Beispiele sind Methylen, Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen und Octylen. Bevorzugt sind Methylen, Ethylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen. Ganz besonders bevorzugt stellt R_3 Ethylen dar; oder eine direkte Bindung, wobei n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ - für 0 steht.
 [0067] Bei R_3 als mit Hydroxy substituiertem Alkylen kann es sich zum Beispiel insbesondere um 2-Hydroxy-1,3-propylen oder auch um 2-Hydroxy-1,3- oder 1,4-butlylen handeln. Mit -O- unterbrochenen und gegebenenfalls mit -OH substituiertes Alkylen ist zum Beispiel $-CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_2$ -, $-CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_2$ -, $-CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O$, $[-CH(CH_3)CH_2\text{-}O\text{-}CH(CH_3)CH_2]$, $[-CH(CH_3)CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_2]$, $[-CH(C_2H_5)CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_2]$, $[-CH(C_2H_5)CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_2]$ oder $-CH_2CH_2CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_2CH_2CH_2$ und $-CH_2CH(OH)CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_2$. Mit -O-C(O)- oder -C(O)-O- unterbrochenes Alkylen ist zum Beispiel $-CH_2CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_2$ oder $-CH_2CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}OCH_2$. Mit -O-C(O)-O- unterbrochenes Alkylen ist zum Beispiel $-CH_2CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_2CH_2$ oder $-CH_2CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}OCH_2$.
 45 [0068] Bei den Substituenten $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$ und $C_1\text{-}C_4\text{-Alkoxy}$ handelt es sich vorzugsweise um Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy.
 [0069] R_4 enthält als verzweigtes Alkylen bevorzugt 3 bis 14 und besonders bevorzugt 4 bis 10 C-Atome. Beispiele für Alkylen sind 1,2-Propylen, 2-Methyl- oder 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,2-, 1,3- und 2,3-Butylen, 2-Methyl- oder 2,3-Dimethyl-1,4-butlylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Pentylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl- oder 4-Methyl- oder 2,3-Dimethyl- oder 2,4-Dimethyl oder 3,4-Dimethyl- oder 2,3,4-Trimethyl oder 2,2,3-Trimethyl- 2,2,4-Trimethyl- oder 2,2,3,3-Tetramethyl- oder 2,2,3,4-Tetramethyl-1,5-pentylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Hexylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl oder 4-Methyl- oder 2,2-Dimethyl- oder 3,3-Dimethyl- oder 2,3-Dimethyl- oder 2,4-Dimethyl- oder 3,4-Dimethyl- oder 2,2,3-Trimethyl- oder 2,2,4-

EP 0 793 541 B1

Trimethyl- oder 2,2,5-Trimethyl- oder 2,3,4-Trimethyl- oder 2,2,4,5-Tetramethyl-1,6-hexylen. Weitere Beispiele sind in der EP-A-632329 offenbart.

[0070] Einige bevorzugte verzweigte Alkylenreste sind 2,2-Dimethyl-1,4-butlyen, 2,2-Dimethyl-1,5-pentylen, 2,2,3- oder 2,2,4-trimethyl-1,5-pentylen, 2,2-Dimethyl-1,6-hexylen, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5-Trimethyl-1,6-hexylen, 2,2-Dimethyl-1,7-heptylen, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5- oder 2,2,6- oder 2,2,7-Trimethyl-1,8-octylen.

[0071] Wenn R₄ Arylen ist, handelt es sich bevorzugt um Naphthylen und besonders bevorzugt um Phenylen. Wenn das Arylen substituiert ist, befindet sich ein Substituent vorzugsweise in Orthostellung zu einer Isocyanatgruppe. Beispiele für substituiertes Arylen sind 1-Methyl-2,4-phenylen, 1,5-Dimethyl-2,4-phenylen, 1-Methoxy-2,4-phenylen und 1-Methyl-2,7-naphthylen.

[0072] R₄ als Aralkyen ist bevorzugt Naphthylalkylen und besonders bevorzugt Phenylalkylen. Die Alkyengruppe im Aralkyen enthält bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 6 und insbesondere bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Ganz besonders bevorzugt stellt die Alkyengruppe rm Aralkyen Methylen oder Ethylen dar. Einige Beispiele sind 1,3- oder 1,4-Benzylén, Naphth-2-yl-7-methylen, 6-Methyl-1,3- oder 1,4-benzylén, 6-Methoxy-1,3- oder 1,4-benzylén.

[0073] Wenn R₄ Cycloalkylen ist, handelt es sich bevorzugt um C₅- oder C₆-Cycloalkylen, das unsubstituiert oder mit Methyl substituiert ist. Einige Beispiele sind 1,3-Cyclobutylene, 1,3-Cyclopentylene, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylene, 1,3- oder 1,4-Cycloheptylene, 1,3- oder 1,4- oder 1,5-Cyclooctylene, 4-Methyl-1,3-Cyclopentylene, 4-Methyl-1,3-Cyclohexylene, 4,4-Dimethyl-1,3-Cyclohexylene, 3-Methyl- oder 3,3-Dimethyl-1,4-Cyclohexylene, 3,5-Dimethyl-1,3-Cyclohexylene, 2,4-Dimethyl-1,4-Cyclohexylene.

[0074] Wenn R₄ Cycloalkylen-C_yH_{2y}- bedeutet, handelt es sich bevorzugt um Cyclopentylene-C_yH_{2y}- und besonders um Cyclohexylene-C_yH_{2y}-, das unsubstituiert oder mit vorzugsweise 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, substituiert ist. In der Gruppe -C_yH_{2y}- steht y bevorzugt für ganze Zahlen von 1 bis 4. Bevorzugter stellt die Gruppe -C_yH_{2y}- Ethylen und besonders bevorzugt Methylen dar. Einige Beispiele sind Cyclopent-1-yl-3-methylen, 3-Methyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, 3,4-Dimethyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, 3,4,4-Trimethyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, Cyclohex-1-yl-3- oder 4-methylen, 3- oder 4- oder 5-Methyl-cyclohex-1-yl-3- oder 4-methylen, 3,4- oder 3,5-Dimethyl-cyclohex-1-yl-3- oder 4-methylen, 3,4,5- oder 3,4,4- oder 3,5,5-Trimethyl-cyclohex-1-yl-3- oder 4-methylen.

[0075] Wenn R₄ -C_yH_{2y}-Cycloalkylen-C_yH_{2y}- bedeutet, handelt es sich bevorzugt um -C_yH_{2y}-Cyclopentylene-C_yH_{2y}- und besonders um -C_yH_{2y}-Cyclohexylene-C_yH_{2y}-, das unsubstituiert oder mit vorzugsweise 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, substituiert ist. In der Gruppe -C_yH_{2y}- steht y bevorzugt für ganze Zahlen von 1 bis 4. Bevorzugter stellen die Gruppen -C_yH_{2y}- Ethylen und besonders bevorzugt Methylen dar. Einige Beispiele sind Cyclopantan-1,3-dimethylen, 3-Methyl-cyclopantan-1,3-dimethylen, 3,4-Dimethyl-cyclopantan-1,3-dimethylen, 3,4,4-Trimethyl-cyclopantan-1,3-dimethylen, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3- oder 4- oder 5-Methyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3,4- oder 3,5-Dimethyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3,4,5- oder 3,4,4- oder 3,5,5-Trimethyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen.

[0076] Wenn R₅ die gleiche Bedeutung wie R₄ hat, gelten auch die zuvor für R₄ angegebenen Bevorzugungen. R₅ enthält als lineares Alkylen bevorzugt 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 C-Atome. Einige Beispiele für lineares Alkylen sind 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen, 1,11-Undecylen, 1,12-Dodecylen, 1,14-Tetradecylen und 1,18-Octadecylen.

[0077] Eine bevorzugte Bedeutung von X ist -O-, -NH-, -S- oder Niederalkylen. Stärker bevorzugt steht X für -O- oder -S- und besonders bevorzugt für -O-.

[0078] In einer bevorzugten Bedeutung von Y₁₀ steht der Index y für 1 - 5, stärker bevorzugt für 2 - 4 und ausserordentlich bevorzugt für 2 - 3, so dass Y₁₀ zum Beispiel Ethylenoxy oder Propylenoxy bedeutet. In einer weiteren bevorzugten Bedeutung steht Y₁₀ für eine direkte Bindung, wobei X dann bevorzugt mindestens ein Heteroatom darstellt oder enthält.

[0079] Die Gruppe R₁₀₀ enthält als Alkyl, Alkoxy, AlkylNH- oder -NR_{1A}R_{1B} bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, N,N-Dimethylamino und N-Methylamino. Insbesondere bevorzugt steht R für H. Eine bevorzugte Bedeutung von -NR_{1A}R_{1B} ist N,N-Dimethylamino, N-Methylamino, N-Methyl-N-Ethylamino, N-Ethylamino, N,N-Diethylamino, N-Isopropylamino oder N,N-Diisopropylamino.

[0080] R₁₀₁ bedeutet bevorzugt Allyl, Benzyl, lineares C₁-C₄-Alkyl wie zum Beispiel Methyl oder Ethyl.

[0081] R₁₀₂ hat bevorzugt die gleiche Bedeutung wie R₁₀₁, ist stärker bevorzugt lineares Niederalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und besonders bevorzugt 1 bis 2 C-Atomen. R₁₀₂ kann als Aryl zum Beispiel Naphthyl oder besonders Phenyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist. Wenn R₁₀₁ und R₁₀₂ zusammen für -(CH₂)_m- stehen, ist m bevorzugt 4 oder 5 und besonders bevorzugt 5.

[0082] R₁₀₃ steht bevorzugt für lineares Niederalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl oder Allyl, und stärker bevorzugt für Methyl oder Ethyl.

[0083] R₁₀₄ steht bevorzugt für lineares Niederalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, und stärker bevorzugt für Methyl oder Ethyl.

[0084] Wenn R₁₀₃ und R₁₀₄ zusammen -(CH₂)_z-Y₁₁-(CH₂)_z- bedeuten ist Y₁₁ bevorzugt eine direkte Bindung, -O-

oder $-N(CH_3)$ - und ganz besonders $-O-$; z ist bevorzugt 2 - 3 und besonders bevorzugt 2.

[0085] Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIa sind solche, worin in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n$, n für 0 steht, Y, Y_2 und Y_1 in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$, je O bedeuten, n in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$ für 0 oder 1 steht, R_1 C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten oder die Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ zusammen Tetramethylen oder Pentamethylen darstellen, R_2

5 C₁-C₄-Alkyl oder H darstellt, R Wasserstoff bedeutet, n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 oder 1 steht, R_3 lineares oder verzweigtes C₂-C₄-Alkylen darstellt oder eine direkte Bindung bedeutet, wobei n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 steht, R_4 verzweigtes C₅-C₁₀-Alkylen, Phenyle oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenyle, Benzyle oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen, Cyclohexyl-C_yH_{2y}- oder -C_yH_{2y}-Cyclohexyl-C_yH_{2y}- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl-C_yH_{2y}- oder -C_yH_{2y}-Cyclohexyl-C_yH_{2y}-bedeutet, R_5 die für R_4 angegebenen Bedeutungen hat oder lineares C₃-C₁₀-Alkylen darstellt, und y für 1 oder 2 steht.

[0086] Eine besonders bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIa sind solche, worin in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ und $-(Y_2)_n$, n für 0 steht, Y, Y_2 und Y_1 in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$, je O bedeuten, n in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$ für 0 oder 1 steht, R_1 Methyl oder Phenyl bedeutet oder die Gruppen $R-(Y_1)_n$ zusammen Pentamethylen darstellen, R_2

15 Methyl oder H darstellt, R Wasserstoff bedeutet, n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 1 steht und R_3 Ethylen darstellt oder n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 steht und R_3 eine direkte Bindung bedeutet, R_4 verzweigtes C₆-C₁₀-Alkylen, Phenyle oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenyle, Benzyle oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen, Cyclohexyl-CH₂- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl-CH₂ bedeutet, und R_5 die für R_4 angegebenen Bedeutungen hat oder lineares C₅-C₁₀-Alkylen darstellt.

[0087] Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIb sind solche, worin R_{101} für lineares Niederalkyl, Niederalkenyl oder Arylniederalkyl steht; R_{102} unabhängig von R_{101} die gleiche Bedeutung wie R_{101} hat oder Aryl bedeutet; R_{103} und R_{104} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, das mit C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten; oder R_{103} und R_{104} zusammen $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z$ -bedeuten, wobei Y_{11} eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, oder $NR_{1B}-$ ist und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet; und R_5 lineares oder verzweigtes C₃-C₁₈-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₀-Arylen, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₇-C₁₈-Aralkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁₃-C₂₄-Arylenalkenarylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes -C_yH_{2y}-(C₃-C₈-Cycloalkylen)-C_yH_{2y}- bedeutet, wobei y eine ganze Zahl von 1 - 6 bedeutet.

[0088] Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIb sind solche, worin X bivalentes $-O-$, $-NH-$, $-S-$ oder $-(CH_2)_y-$ bedeutet; $Y_{10}-O-(CH_2)_y-$ oder eine Bindung darstellt, wobei y ganze Zahlen von 1 - 6 bedeutet und dessen endständige CH₂-Gruppe mit dem benachbarten X in Formel (IIb) verknüpft ist; R_{100} H, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy darstellt; R_{101} für lineares Niederalkyl, Niederalkenyl oder Arylniederalkyl steht; R_{102} unabhängig von R_{101} die gleiche Bedeutung wie R_{101} hat oder Aryl bedeutet, oder R_{101} und R_{102} zusammen $-(CH_2)_m$ bedeuten, wobei m ganze Zahlen von 2 - 6 bedeutet; R_{103} und R_{104} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, da mit C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten; oder R_{103} und R_{104} zusammen $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z$ -bedeuten, wobei Y_{11} eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, oder $NR_{1B}-$ ist und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet; und R_5 verzweigtes C₆-C₁₀-Alkylen, Phenyle oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenyle, Benzyle oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen, Cyclohexylen-CH₂- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen-CH₂- bedeutet.

[0089] Eine besonders bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIb sind solche, worin R_{101} Methyl, Allyl, Toluylmethyl oder Benzyl bedeutet, R_{102} Methyl, Ethyl, Benzyl oder Phenyl bedeutet oder R_{101} und R_{102} zusammen Pentamethylen darstellen, R_{103} und R_{104} unabhängig voneinander für Niederalkyl mit bis zu 4 C-Atomen stehen oder R_{103} und R_{104} zusammen für -CH₂CH₂OCH₂CH₂- stehen, und R_5 verzweigtes C₆-C₁₀-Alkylen, Phenyle oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenyle, Benzyle oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen-CH₂- bedeutet.

[0090] Bei den Gruppen R_4 und R_5 handelt es sich insbesondere um solche, die die Reaktivität der OCN-Gruppe vermindern, was im wesentlichen durch eine sterische Hinderung oder elektronische Einflüsse an mindestens einem benachbarten C-Atom erreicht wird. Bevorzugt sind R_4 und R_5 daher unter anderem unsymmetrische Reste, z.B. in α -oder besonders β -Stellung zur OCN-Gruppe verzweigtes Alkylen, oder in mindestens einer α -Stellung wie definiert substituierte cyclische Kohlenwasserstoffreste.

[0091] Unter einem copolymerisierbaren Vinylmonomer wird im Rahmen dieser Erfindung insbesondere ein Monomer verstanden, das eine Vinylgruppe enthält und bereits im Zusammenhang mit Copolymerisaten, die für Kontaktlin-

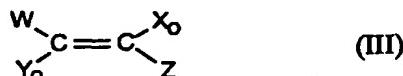
EP 0 793 541 B1

sen Verwendung gefunden haben, erwähnt wurde. Unter einer Vinylgruppe wird in diesem Zusammenhang nicht ausschliesslich die Vinylgruppierung "-CH=CH₂" verstanden, sondern allgemein jede Gruppierung, die eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist. Speziell bevorzugte Bedeutungen des Wortbestandteils "Vinyl" bei Vinylmonomeren werden aus den nachstehenden Erläuterungen im Zusammenhang mit Verbindungen der Formel III deutlich.

5 Copolymerisierbare Vinylmonomere im Sinne dieser Erfindung sind beispielsweise in den EP-A-374,752, EP-A-417,235 und in der EP-A-455,587 bereits offenbart worden.

[0092] Insbesondere sind die Monomere, von denen man ausgeht, um den Bestandteil A der Formel I für die erfindungsgemässen Vinyltelomere, Blockcopolymere, polymerisierbaren Verbindungen, Polymere oder Kontaktlinsen bereitzustellen, Verbindungen der Formel III,

10



15

die, symbolisiert durch den Buchstaben A, in das Vinyltelomere der Formel I in Gestalt der Teilformel IV eingebaut werden,

20



25

wobei die Substituenten W, X_o, Y_o und Z die folgenden Bedeutungen aufweisen: drei dieser Substituenten bedeuten Wasserstoff und der vierte Substituent ist ausgewählt unter Acyl, Halogen, einem heterocyclischen Rest oder Aryl, oder zwei dieser Substituenten bedeuten Wasserstoff, der dritte bedeutet Niederalkyl, und der vierte Substituent ist ausgewählt unter Acyl, Halogen, einem heterocyclischen Rest oder Aryl, oder zwei dieser Substituenten bedeuten Wasserstoff und die beiden anderen Substituenten bilden gemeinsam eine Kohlenwasserstoffbrücke, die ununterbrochen oder durch ein oder zwei Heteroatome unterbrochen ist, oder die beiden anderen Substituenten bedeuten unabhängig voneinander Acyl. Die Monomere der Formel III sind entweder hydrophile Vinylmonomere oder hydrophobe Vinylmonomere.

35

[0093] Vorzugsweise weisen diejenigen copolymerisierbaren Vinylmonomere, die zur Herstellung von Vinyltelomeren der Formel I verwendet werden, keine H-aktiven Gruppen auf, jedenfalls keine ungeschützten H-aktiven Gruppen. Nachstehend werden diese als Gruppe-I-Vinylmonomere bezeichnet. Demgegenüber weisen diejenigen Vinylmonomere, die zur Herstellung von polymerisierbaren Verbindungen der Formel C verwendet werden, ausdrücklich mindestens eine H-aktive Gruppe auf. Nachstehend werden diese als Gruppe-C-Vinylmonomere bezeichnet.

40

[0094] Aryl bedeutet insbesondere einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl oder Phenyl, das durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, Reste der Art Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen, Amino oder Hydroxy substituiert ist. Beispiele sind Phenyl oder Toluyl.

[0095] Halogen bedeutet insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, kann jedoch auch für Iod stehen.

45

[0096] Ein heterocyclischer Rest ist insbesondere ein 5- oder 6-gliedriger aromatischer oder gesättigter Ring mit einem oder zwei Heteroatomen, wie Sauerstoff- oder Stickstoffatomen, insbesondere mit einem oder zwei Stickstoffatomen. Hierzu sind auch Lactame erfasst.

[0097] Eine Kohlenwasserstoffbrücke, die ununterbrochen oder durch ein oder zwei Heteroatome unterbrochen ist, bedeutet insbesondere Niederalkylen oder durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochenes Niederalkylen. Durch Stickstoff unterbrochenes Niederalkylen kann auch substituiert sein, z.B. durch Niederalkyl. Beispiele sind 1,3-Propylen, 2-

50

Aza-1,3-Propylen oder N-Methyl-2-Aza-1,3-Propylen.

[0098] Acyl steht für Carboxy, Aroyl, Cycloalkanoyl oder Alkanoyl und insbesondere für Carboxy, unsubstituiertes oder substituiertes Aryloxycarbonyl, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkyloxycarbonyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Alkoxy carbonyl.

55

[0099] Aroyl bedeutet beispielsweise Benzoyl oder durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, Reste der Art Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen oder Hydroxy substituiertes Benzoyl, kann aber auch Phenylsulfonyl oder Phenylsulfonylsulfonyl sowie durch Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen oder Hydroxy substituiertes Phenylsulfonyl oder Phenylsulfonylsulfonyl bedeuten.

[0100] Alkanoyl bedeutet vorzugsweise Niederalkanoyl und ist z.B. Acetyl, Propanoyl oder Butanoyl.

- [0101] Cycloalkanoyl bedeutet vorzugsweise Cycloalkyloxycarbonyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen und bedeutet z.B. Cyclohexyloxycarbonyl.
- [0102] Unsubstituiertes Alkoxy carbonyl ist vorzugsweise Niederalkoxycarbonyl und bedeutet z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, Butoxycarbonyl, tert.-Butoxycarbonyl, tert-Butylmethoxycarbonyl oder 2-Ethylhexyloxycarbonyl.
- [0103] Unsubstituiertes Aryloxycarbonyl ist vorzugsweise Phenoxy carbonyl.
- [0104] Substituiertes Aryloxycarbonyl ist vorzugsweise durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, Reste der Art Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen oder Hydroxy substituiertes Phenoxy carbonyl.
- [0105] Substituiertes Alkoxy carbonyl ist vorzugsweise durch hydrophobe Gruppen, wie Fluor, Siloxangruppen oder hydrophile Gruppen, wie Hydroxy, Amino, Mono- oder Diniederalkylamino, Isocyanato oder durch ein Niederalkylenglycol substituiert. Weitere Bedeutungen von substituiertem Alkoxy carbonyl, wie auch von substituiertem Aryloxycarbonyl und substituiertem Cycloalkyloxycarbonyl, werden implizit durch die nachfolgende Beschreibung von speziell geeigneten Vinylmonomeren der Formel III gegeben.
- [0106] Die erfindungsgemäss verwendbaren hydrophilen Vinylmonomere sind vorzugsweise Acrylate und Methacrylate der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe -Z¹-Z² bedeutet, worin Z¹ für -COO- steht, das über Sauerstoff an Z² gebunden ist, und Z² einen durch eine wasserlöslich machende Gruppe wie Carboxy, Hydroxy oder tert.-Amino, z.B. tert. Niederalkylamino mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen je Niederalkylgruppe, eine Polyethylenoxidgruppe mit 2-100 sich wiederholenden Einheiten, bevorzugt mit 2-40 sich wiederholenden Einheiten, oder eine Sulfat-, Phosphat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppe einfach oder mehrfach substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, wie z.B. einen entsprechend substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest oder eine Kombination solcher Reste, wie Phenylalkyl oder Alkylcycloalkyl; ferner Acrylamide und Methacrylamide der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o für Wasserstoff oder Methyl steht und Z Aminocarbonyl oder Diniederalkylaminocarbonyl bedeutet; Acrylamide und Methacrylamide der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o für Wasserstoff oder Methyl steht und Z monosubstituiertes Aminocarbonyl bedeutet, das durch eine wie vorstehend definierte Gruppe Z² oder Niederalkyl substituiert ist; Maleinate und Fumarate der Formel III, worin W und X_o (oder W und Z) für Wasserstoff stehen, und Y_o und Z (oder X_o und Y_o) unabhängig voneinander eine Gruppe -Z¹-Z² bedeuten, worin Z¹ und Z² wie vorstehend definiert sind; Crotonate der Formel III, worin W und X_o für Wasserstoff stehen, Y_o für Methyl steht und Z eine Gruppe -Z¹-Z² bedeutet, worin Z¹ und Z² wie vorstehend definiert sind; Vinylether der Formel III, worin W, X_o und Y_o für Wasserstoff stehen und Z eine Gruppe -Z¹-Z² bedeutet, worin Z¹ für Sauerstoff steht und Z² wie vorstehend definiert ist; Vinyl-substituierte fünf- oder sechsgliedrige Heterocyclen mit ein oder zwei Stickstoffatomen sowie N-Vinylactame, wie N-Vinyl-2-pyrrolidon, der Formel III, worin W, X_o und Y_o für Wasserstoff stehen und Z einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest mit ein oder zwei Stickstoffatomen bedeutet, sowie den über Stickstoff gebundenen Rest eines Lactams, z.B. denjenigen von 2-Pyrrolidon; und vinylisch ungesättigte Carbonsäuren der Formel III mit insgesamt 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure oder Zimtsäure.
- [0107] Bevorzugt sind z.B. durch Hydroxy oder Amino substituierte C₂-C₄-Alkyl(meth)acrylate, fünf- bis siebengliedrige N-Vinylactame, N,N-Di-C₁-C₄-alkyl(meth)acrylamide und vinylisch ungesättigte Carbonsäuren mit insgesamt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Unter diesen sind fünf- bis siebengliedrige N-Vinylactame und N,N-Di-C₁-C₄-alkyl(meth)acrylamide Gruppe-I-Vinylmonomere, während durch Hydroxy oder Amino substituierte C₂-C₄-Alkyl(meth)acrylate und vinylisch ungesättigte Carbonsäuren mit insgesamt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen Gruppe-C-Vinylmonomere sind. Die Unterscheidung der vor- und nachstehend genannten Vinylmonomere in Vertreter des Gruppe-I-Typs und des Gruppe-C-Typs wird hier nicht für alle Vertreter im einzelnen vorgenommen, da die Unterscheidung anhand des Kriteriums, ob eine H-aktive Gruppe vorliegt oder nicht, leicht zu treffen ist. Die beiden Gruppen von Vinylmonomeren werden aufgrund dieses Unterscheidungskriteriums als unabhängig voneinander angesehen.
- [0108] Zu den verwendbaren wasserlöslichen Monomeren gehören: 2-Hydroxyethyl-, 2- und 3-Hydroxypropyl-, 2,3-Dihydroxypropyl-, Polyethoxyethyl- und Polyethoxypropylacrylate und -methacrylate sowie die entsprechenden Acrylamide und Methacrylamide, Acrylamid und Methacrylamid, N-Methylacrylamid und -methacrylamid, Bisaceton-acrylamid, 2-Hydroxyethylacrylamid, Dimethylacrylamid und -methacrylamid sowie Methylolacrylamid und -methacrylamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylaminoethylacrylat und -methacrylat sowie die entsprechenden Acrylamide und Methacrylamide, N-tert.-Butylaminoethylmethacrylat und -methacrylamid, 2- und 4-Vinylpyridin, 4- und 2-Methyl-5-vinylpyridin, N-Methyl-4-vinylpiperidin, 1-Vinyl- und 2-Methyl-1-vinyl-imidazol, Dimethylallylamin und Methyldiallylamin sowie para-, meta- und ortho-Aminostyrol, Dimethylaminoethylvinylether, N-Vinylpyrrolidon und 2-Pyrrolidinoethylmethacrylat, Acryl- und Methacrylsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und deren Hydroxyniederalkylmono- und -diester, wie 2-Hydroxymethyl- und Di(2-hydroxy)-ethylfumarat, -maleinat und -itaconat, sowie 3-Hydroxypropyl-butylfumarat und Di-polyalkoxyalkyl-fumarate, -maleinate und -itaconate, Maleinsäureanhydrid,

- N-Methyl-maleinsäureimid, Natriumacrylat und -methacrylat, 2-Methacryloyloxyethylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Phosphatoethylmethacrylat, Vinylsulfonsäure, Phenylvinylsulfonat, Natriumvinylsulfonat, p-Styrolsulfonsäure, Natrium-p-styrolsulfonat und Allylsulfonsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyridon, N-Vinylcaprolactam, ferner die quaternisierten Derivate kationischer Monomerer, welche man durch Quaternierung mit ausgewählten Alkylierungsmitteln, z.B. halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Methyliodid, Benzylchlorid oder Hexadecylchlorid, Epoxiden wie Glycidol, Epichlorhydrin oder Ethylenoxid, Acrylsäure, Dimethylsulfat, Methylsulfat und Propansulton erhält.
- [0109] Eine vollständigere Liste im Zusammenhang mit dieser Erfindung verwendbarer, wasserlöslicher Monomerer findet sich in: R.H. Yocom und E.B. Nyquist, Functional Monomers [Funktionelle Monomere], Band 1, S. 424-440 (M. Dekker, N.Y. 1973).
- [0110] Bevorzugte hydrophile Vinylmonomere sind 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Polyethylenglykolmethacrylat, insbesondere mit einem Ethylenglykolanteil eines Molekulargewichts von etwa 400, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat sowie Acryl- und Methacrylsäure.
- [0111] Als hydrophobe Vinylmonomere, die gegebenenfalls erfungsgemäß verwendet werden, kommen beispielweise in Betracht:
- [0112] Acrylate und Methacrylate der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe -Z¹-Z³ bedeutet, worin Z¹ für -COO- steht, das über Sauerstoff an Z³ gebunden ist und Z³ eine lineare oder verzweigte aliphatische, eine cycloaliphatische oder eine aromatische Gruppe mit 1 bis 21 Kohlenstoffatomen ist, wie z.B. ein entsprechend substituierter Alkyl-, Cycloalkyl oder Phenylrest oder eine Kombination solcher Reste, wie Phenylalkyl oder Alkylcycloalkyl, die Ether- oder Thioetherbindungen, Sulfoxid oder Sulfongruppen oder eine Carbonylgruppe enthalten kann; oder Z³ eine heterocyclische Gruppe ist, die Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome und 5 oder 6, oder falls sie bicyclisch ist, bis zu 10 Ringatome enthält, oder eine Polypropylenoxid- oder Poly-n-butyleneoxid-Gruppe mit 2 bis 50 wiederkehrenden Alkoxyeinheiten, oder Z³ eine Alkylgruppe mit 1-12 Kohlenstoffatomen ist, die Halogenatome enthält, insbesondere Fluoratome, oder Z³ eine Siloxangruppe mit 1 bis 6 Si-Atomen ist;
- Acrylamide und Methacrylamide der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o für Wasserstoff oder Methyl steht und Z monosubstituiertes Aminocarbonyl bedeutet, das durch eine wie vorstehend definierte Gruppe Z³ substituiert ist;
- Maleinate und Fumarate der Formel III, worin W und X_o (oder W und Z) für Wasserstoff stehen, und Y_o und Z (oder X_o und Y_o) unabhängig voneinander eine Gruppe -Z¹-Z³ bedeuten, worin Z¹ und Z³ wie vorstehend definiert sind;
- Itaconate der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o eine Gruppe -Z¹-Z³ bedeutet, worin Z¹ und Z³ wie vorstehend definiert sind und Z eine Gruppe -CH₂-Z¹-Z³ bedeutet, worin Z¹ und Z³ wie vorstehend definiert sind;
- Crotonate der Formel III, worin W und X_o für Wasserstoff stehen, Y_o für Methyl steht und Z eine Gruppe -Z¹-Z³ bedeutet, worin Z¹ und Z³ wie vorstehend definiert sind;
- Vinylester der Formel III, worin W, Y_o und X_o für Wasserstoff stehen und Z eine Gruppe -Z¹-Z³ bedeutet, worin Z¹ für -COO- steht, das über Kohlenstoff an Z³ gebunden ist, und Z³ wie vorstehend definiert ist;
- Vinylether der Formel III, worin W, X_o und Y_o für Wasserstoff stehen und Z eine Gruppe -Z¹-Z³ bedeutet, worin Z¹ für Sauerstoff steht und Z³ wie vorstehend definiert ist;
- Bevorzugt sind insbesondere C₁-C₄-Alkylester oder C₅-C₇-Cycloalkylester von vinylisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen.
- [0113] Beispiele geeigneter hydrophober Monomerer sind: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl-, Ethoxyethyl-, Methoxyethyl-, Benzyl-, Phenyl-, Cyclohexyl-, Trimethylcyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Norbornylmethyl-, Cyclododecyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl-, n-Butyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Octadecyl-, Glycidyl-, Ethylthioethyl-, Furfuryl-, Tri-, Tetra- und Pentasiloxanylpropyl-acrylate und -methacrylate, sowie die entsprechenden Amide; N-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)-acrylamid; Mono- und Dimethyl-fumarat, -maleat und -itaconat; Diethylfumarat; Isopropyl- und Diisopropyl-fumarat und -itaconat; Mono- und Diphenyl- und Methylphenyl-fumarat und -itaconat; Methyl- und Ethylcrotonat; Methylvinylether und Methoxyethylvinylether; Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat, Acrylnitril, Vinylidenechlorid, Styrol, α-Methylstyrol und tert-Butylstyrol.
- [0114] Bevorzugt hydrophobe Vinylmonomere sind Methylmethacrylat n-Butylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat oder ein Gemisch davon.
- [0115] Unter den vorstehend genannten Vinylmonomeren sind zwei spezielle Typen von hydrophoben Vinylmonomeren im erfungsgemäßen Zusammenhang besonders erwähnenswert, nämlich Siloxanmonovinylkomponenten und fluorhaltige Vinylverbindungen.
- [0116] Besonders bevorzugte Siloxanmonovinylkomponenten sind Verbindungen der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe -Z¹-Z⁴ bedeutet, worin Z¹ für -COO- steht, das über Sauerstoff an Z⁴ gebunden ist und worin Z⁴ ein oder mehrfach, z.B. drei- bis neunfach, durch Triniederalkylsilyloxy substituiertes Silyl-niederalkyl ist. Unter Silyl-niederalkyl wird in diesem Zusammenhang ein durch ein oder mehrere Siliciumatome substituierter Niederalkylrest verstanden, dessen freie Valenzen an den Siliciumatomen

insbesondere durch Triniederalkylsilyloxy abgesättigt sind. Speziell hervorzuhebende Einzelverbindungen sind beispielsweise Tris(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat und Tris(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat.

[0117] Besonders bevorzugte fluorhaltige Vinylverbindungen sind Verbindungen der Formel III, worin W und Y₀ für Wasserstoff stehen, X₀ für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe -Z¹-Z⁵ bedeutet, worin Z¹ für -COO- steht, das über Sauerstoff an Z⁵ gebunden ist und worin Z⁵ durch Fluor substituiertes Alkyl, insbesondere Niederalkyl ist. Spezielle Beispiele hierfür sind 2,2,2-Trifluorethylmethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat, 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorpentylmethacrylat und Hexafluorisopropylmethacrylat.

[0118] Wie bereits erwähnt, werden die erfindungsgemäßen Polymere vorzugsweise ausgehend von einer Verbindung der Formel C oder D, gegebenenfalls einem Vinylmonomer, und in Gegenwart von einem Vernetzer hergestellt.

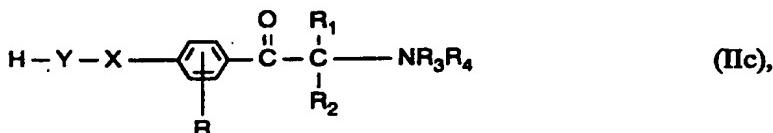
[0119] Geeignete vinylische Vernetzer sind insbesondere oligoolefinische, insbesondere diolefinische Monomere, z.B. Allylacrylat und -methacrylat, Ethylenglykol-, Diethylenglykol-, Triethylenglykol-, Tetraethylenglykol- und allgemein Polyethylenoxidglykoldiacrylate und -dimethacrylate, 1,4-Butandiol- und Polyn-butyleneoxidglykoldiacrylate und -dimethacrylate, Propylenglykol- und Polypropyleneoxidglykoldiacrylate und -dimethacrylate, Thiodiethylenglykoldiacrylat und -dimethacrylat, Di-(2-hydroxyethyl)-sulfondiacrylat und -dimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat und -dimethacrylat, Trimethylolpropan-tri- und -tetraacrylat, Pentaerythrit-tri- und -tetra-acrylat, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Disioxanyl-bis-3-hydroxypropylmethacrylat oder-methacrylat und verwandte Verbindungen. Ethylenglykoldimethacrylat ist bevorzugt.

[0120] Als Vernetzer kommen auch Oligovinylmacromere, z.B. Divinylmacromere in Frage, wie sie z.B. in der US-A-4,136,250 beschrieben sind. Ferner sind als Vernetzer im erfindungsgemäßen Zusammenhang auch Oligovinylsioxanverbindungen geeignet, z.B. Bis(meth)-acryloxy-niederalkyl-siloxane mit bis zu 10 Siliciumatomen. Beispiele hierfür sind 3,5-Bis(3-methacryloxypropyl)-3,5-bis(trimethylsiloxy)-1,1,1,7,7,7-hexamethyltetrasiloxan und 1,3-Dimethacryloyxypropyl-tetramethyldisiloxan.

[0121] Die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Vinyltelomere, segmentierten Copolymeren, polymerisierbaren Verbindungen und Polymere zur Anwendung kommenden Ausgangsmaterialien, z.B. solche der Formeln A, B, III und die Vernetzer sind an sich bekannt und / oder hierin beschrieben.

[0122] Die Verbindungen der Formeln II können in an sich bekannter Weise durch die Umsetzung von Diisocyanaten mit den entsprechenden H-aciden Photoinitiatoren hergestellt werden. Die Verbindungen werden in hohen Ausbeuten und Reinheiten erhalten, selbst wenn im Photoinitiator gleichzeitig zwei verschiedene reaktive H-acide Gruppen zugegen sind, zum Beispiel zwei OH-Gruppen. Besonders vorteilhaft ist es, Diisocyanate mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität zu verwenden, weil hiermit die Bildung von Isomeren und Diaddukten weitgehend unterdrückt werden kann. Die unterschiedliche Reaktivität kann zum Beispiel wie zuvor beschrieben durch eine sterischen Hindernisung bewirkt werden. Die unterschiedliche Reaktivität kann auch durch eine Verkappung einer Isocyanatgruppe im Diisocyanat erzielt werden, zum Beispiel mit Carbonsäuren oder Hydroxylamin. Die Verbindungen der Formel IIa sind aus der EP-A-632329 bekannt.

[0123] Verbindungen der Formel IIb lassen sich dadurch herstellen, dass man eine Verbindung der Formel IIc



45 worin X, Y, R, R₁, R₂, R₃ und R₄ die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel mit einem Diisocyanat der Formel IIId oder einem solchen gegebenenfalls monoverkappten Diisocyanat,



50 worin R₅ die zuvor angegebenen Bedeutungen hat, umgesetzt.

[0124] Verkappungsmittel sind aus der Urethanchemie bekannt. Es kann sich zum Beispiel um Phenole (Kresol, Xylenol), Lactame (ϵ -Caprolactam), Oxime (Acetoxim, Benzophenonoxim), H-aktive Methylenverbindungen (Diethylmalonat, Ethylacetooacetat), Pyrazole oder Benztriazole handeln. Verkappungsmittel sind zum Beispiel von Z. W. Wicks, Jr. in Progress in Organic Coatings, 9(1981), Seiten 3-28 beschrieben.

[0125] Die Edukte vom Typ der Formel IIc sind bekannt und werden z.B. in EP-A-284,561, EP-A-117,233 oder EP-A-088,050 beschrieben.

[0126] Geeignete inerte Lösungsmittel sind aprotische unpolare oder polare Lösungsmittel wie zum Beispiel Kohlen-

- wasserstoffe (Petrolether, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylo), Halogenkohlenwasserstoffe (Chloroform, Methylenchlorid, Trichlorethan, Tetrachlorethan, Chlorbenzol), Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan), Ketone (Aceton, Dibutylketon, Methyl-isobutylketon), Carbonsäureester und Lactone (Essigsäureethylester, Butyrolacton, Valerolacton), alkylierte Carbonsäureamide (N,N-Dimethylacetamid (DMA) oder N,N-Dimethylformamid (DMF), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)), Nitrile (Acetonitril), Sulfone und Sulfoxide (Dimethylsulfoxid (DMSO), Tetramethylsulfon). Bevorzugt werden polare Lösungsmittel verwendet.
- [0127] Die Reaktanden werden vorteilhaft in äquimolaren Mengen eingesetzt. Die Reaktionstemperatur kann zum Beispiel von 0 bis 200°C betragen. Bei der Verwendung von Katalysatoren können die Temperaturen zweckmäßig im Bereich von -20° bis 60°C und vorzugsweise im Bereich von -10° bis 50°C liegen. Geeignete Katalysatoren sind mm Beispiel Metallsalze wie Alkalimetallsalze von Carbonsäuren, tertiäre Amine, zum Beispiel (C₁-C₆-Alkyl)₃N (Triethylamin, Tri-n-butylamin), N-Methylpyrrolidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylpiperidin, Pyridin und 1,4-Diaza-bicyclooctan. Als besonders effektiv haben sich Zinnverbindungen erwiesen, besonders Alkylinnensalze von Carbonsäuren, wie zum Beispiel Dibutylzinnlaurat, oder z.B. Zinnoctoat.
- [0128] Sofern in Verbindungen der Formel IIc freie NH-Gruppen vorhanden sind, so können diese während der Reaktion mit einem Diisocyanat mit geeigneten Schutzgruppen zuerst geschützt und nachher durch Abspaltung der Schutzgruppen wieder freigesetzt werden. Geeignete Schutzgruppen sind dem Fachmann bekannt. Repräsentative Beispiele können beispielsweise aus T.W. Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", Wiley Interscience, 1981, entnommen werden.
- [0129] Die Isolierung und Reinigung der hergestellten Verbindungen erfolgt nach bekannten Verfahren wie zum Beispiel Extraktion, Kristallisation, Umkristallisation oder chromatographischen Reinigungsmethoden. Die Verbindungen werden in hohen Ausbeuten und Reinheiten erhalten. Die Ausbeuten bei nicht optimierten Verfahren können über 85 % der Theorie betragen.
- [0130] Die Umsetzung eines copolymerisierbaren Vinylmonomeren, das als Bestandteil "A" in das Vinyltelomer eingebaut wird, mit einem Photoinitiator der Formel B kann auf an sich bekannte Weise erfolgen. So kann ein Vinylmonomer, das als Bestandteil "A" in das Vinyltelomer eingebaut wird, bei Raumtemperatur oder bei einer Temperatur bis maximal zur Siedetemperatur des gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittels in Abwesenheit oder Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels polymerisiert werden. Ein geeignetes Lösungsmittel zeichnet sich in diesem Zusammenhang dadurch aus, dass es keine H-aktiven Wasserstoffatome enthält, die mit der Isocyanatgruppe reagieren können, und dass es kein UV-Licht absorbiert. Beispiele hierfür sind beispielsweise ein Kohlenwasserstoff, insbesondere ein Cycloaliphat, wie Hexan, Methylcyclohexan, Benzol oder Toluol, ein Keton, wie Aceton, Methylisopropylketon oder Cyclohexanon, ein Ester wie Essigester, ein fluoriertes Lösungsmittel wie Hexafluoraceton, ein vorzugsweise cyclischer Ether, wie Diethylether, Dimethoxyethan, Dioxan oder Tetrahydrofuran, oder ein Amid, wie N-Methylpyrrolidon oder DMA, oder Dimethylsulfoxid oder Acetonitril, oder ein Gemisch von mehreren dieser Lösungsmittel. Die Reinigung erfolgt auf an sich bekannte Weise. Für die Vernetzungsreaktion zu erfindungsgemäßen Polymeren können grundsätzlich gleiche Bedingungen angewandt werden.
- [0131] Es ist vorteilhaft, die Umsetzung so zu steuern, dass die gebildeten Vinyltelomere ausfallen und durch Umlauffiltration aus dem Reaktionsgemisch laufend entfernt werden können. Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn Lösungsmittel verwendet werden, die eine sensibilisierende bzw. beschleunigende Wirkung auf die Phototelomerisation ausüben.
- [0132] Eine vorteilhafte Reaktionsführung kann darin bestehen, dass man nur bis zu einem Verbrauch von etwa 40% an Vinylmonomer umsetzt, um Nebenprodukte zu vermeiden. Dies gilt insbesondere, wenn alle Komponenten sich von Anfang an im Reaktionsgemisch befinden, da dann relativ schnell eine Verarmung an Photoinitiator auftreten kann, wodurch die Möglichkeit der Bildung von nicht-NCO-terminiertem Homopolymer begünstigt wird.
- [0133] Alternativ hierzu kann es vorteilhaft sein, sowohl eine Lösung des Monomeren als auch eine Lösung des Photoinitiators während der UV-Bestrahlung simultan zuzudosieren.
- [0134] Die Umsetzung eines Vinyltelomeren der Formel I mit einem Vinylmonomeren zur Herstellung einer Verbindung der Formel C kann einfach und auf in der Urethanchemie an sich bekannte Weise erfolgen. Dies gilt ebenso für die Umsetzung eines Vinyltelomeren der Formel I mit einem Makromer der Formel A.
- [0135] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren kann auf an sich bekannte Weise erfolgen, z.B. unter den vorstehend bereits angegebenen Bedingungen, wobei es in diesem Verfahrensschritt nicht erforderlich ist, dass Lösungsmittel frei von H-aktiven Gruppen sind.
- [0136] Geeignete Olefine der genannten Ppropfpolymerisation sind zum Beispiel Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylmethacrylat, Glycerylmethacrylat, Oligoethylenoxidmono- und -bisacrylate, Ethylenglykoldimethacrylat, Methylenbisacrylamid, Vinylcaprolactam, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäuremonovinylester, Vinyltrifluoracetat und Vinylencarbonat, wobei reaktive Ester anschliessend gegebenenfalls hydrolysiert werden können.
- [0137] Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren gesche-

hen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline.

[0138] Die Wirksamkeit der Photoinitiatoren lässt sich steigern durch Zusatz von Titanocenderivaten mit fluororganischen Resten, wie sie in den EP-A-122,223 und EP-A-186,626 beschrieben sind, z.B. in einer Menge von 1-20 %. Beispiele für solche Titanocene sind Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(2,3,6-trifluorphenyl)-titan, Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-dibutylamin-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan, Bis(methylcyclopentadienyl)2-(trifluormethyl)phenyl-titan-isocyanat, Bis(cyclopentadienyl)-2-(trifluormethyl)phenyltitan-trifluoracetat oder Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-decyloxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan. Für diese Gemische eignen sich vor allem flüssige α -Aminoketone.

[0139] Insbesondere aus den erfindungsgemäßen Polymeren können auf an sich bekannte Weise Formkörper, insbesondere Kontaktlinsen hergestellt werden. Dazu werden z.B. die erfindungsgemäßen Polymere in zylindrischer Form polymerisiert, und die erhältlichen Stäbe nach Entformung in Scheiben oder Knöpfe zerteilt, die weiter mechanisch bearbeitet werden können, insbesondere durch Drehverfahren. Darüberhinaus können die erfindungsgemäßen Formkörper respektive Linsen auch nach anderen an sich bekannten Verfahren wie Giessen in statischen Formen, Rotationsgiessen, Verpressen, Tiefziehen, Warmformen, Drehen oder Laserbearbeitung hergestellt werden. Diese Verfahrensschritte sind an sich bekannt und bedürfen daher für den Fachmann keiner detaillierten Erläuterung.

[0140] Die Herstellung erfolgt vorzugsweise unter einer inerten Atmosphäre, wenn sie in offenen Formen durchgeführt wird. Bekanntlich hemmt Sauerstoff die Polymerisation und führt zu verlängerten Polymerisationszeiten. Werden geschlossene Formen zur Bildung des Polymerisats verwendet, so bestehen die Formen vorteilhafterweise aus inerten Materialien mit niedriger Sauerstoffdurchlässigkeit und mit nicht-klebenden Eigenschaften. Beispiele für geeignete Formmaterialien sind Polytetrafluorethylen, wie Teflon[®], Silikonkautschuk, Polyethylen, Polypropylen und Polyester wie Mylar[®]. Bei Einsatz eines geeigneten Entformungsmittels sind auch Formen aus Glas und Metall verwendbar.

[0141] Giessen in statischen Formen kann beispielsweise, wenn Formen mit Innenkurve und Außenkurve verwendet werden, unmittelbar zu Kontaktlinsen führen. So können Kontaktlinsen durch Polymerisation in geeigneten Formen direkt ("full mold"-Verfahren) oder mit nur einer fertigen Fläche ("semi mold"-Verfahren) hergestellt werden.

[0142] Rotationsgiessen (spin casting) lässt sich erfindungsgemäß ebenfalls anwenden, indem eine Lösung der erfindungsgemäßen Ausgangsmaterialien in eine Form für Rotationsguss eingebracht wird, worauf die Form in Rotation versetzt wird. Dabei verdampft das Lösungsmittel. Die fertige Kontaktlinse, deren Abmessungen sich durch die Abmessungen der Form, die Rotationsgeschwindigkeit und die Viskosität der eingebrachten Lösung steuern lassen, bleibt in der Form zurück.

[0143] Verpressen geschieht erfindungsgemäß z.B. durch Formpressen einer Folie aus dem erfindungsgemäßen Polymer. Eine Folie aus dem Polymer kann auf an sich bekannte Weise beispielsweise durch Giessen einer Lösung hergestellt werden.

[0144] Aus einer z.B. wie vorstehend erwähnt hergestellten Folie kann eine Kontaktlinse auch auf an sich bekannte Weise durch Tiefziehen oder Warmformen hergestellt werden.

[0145] Drehen bietet sich als letzter Verfahrensschritt zur Herstellung von erfindungsgemäßen Kontaktlinsen ebenfalls an. Dies gilt immer dann, wenn ein z.B. nach einem der vorstehend genannten Verfahren erhältlicher Rohling noch weiterer Bearbeitung bedarf. Unter Drehen wird das an sich bekannte spanabhebende Bearbeitungsverfahren von Kontaktlinsen-Rohlingen verstanden. Entsprechende Rohlinge lassen sich z.B. durch Extrusion von Rundstäben und deren Zerteilen oder Giessen aus einer Lösung herstellen. Unter den Begriff Kontaktlinsen-Rohling fallen in diesem Zusammenhang Knöpfe (buttons) oder semi-mold-Produkte, wie z.B. Innenkurvenrohlinge. Typische Rohlinge weisen Dicken von 4 oder 6 mm und Durchmesser von 10 bis 17, z.B. 12 oder 14 mm auf. Für weiche Materialien kann es erforderlich sein, diese vor einer entsprechenden Bearbeitung zu gefrieren, insbesondere unter den Erweichungspunkt, und die hierfür erforderlichen Temperaturen nötigenfalls während der Bearbeitung aufrecht zu erhalten.

[0146] Auch die Laserbearbeitung lässt sich erfindungsgemäß anwenden, wobei man von Rohlingen oder nach einem der anderen Verfahren hergestellten Kontaktlinsen ausgeht, sofern letztere noch einer zusätzlichen Feinbearbeitung ihrer Oberfläche bedürfen.

[0147] Die Beschichtung einer Oberfläche mit einem Vinyltelomer der Formel I wird auf an sich bekannte Weise ausgeführt, wobei die Isocyanatgruppe des Vinyltelomeren mit H-aktiven Gruppen der Oberfläche reagiert. Dabei enthält die Oberfläche bereits entsprechende H-aktive Gruppen oder diese werden auf der Oberfläche auf an sich bekannte Weise zuvor erzeugt, wie beispielsweise durch Plasmabehandlung (verwiesen wird hierzu z.B. auf die WO 94/06485).

[0148] Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren lässt sich durch die folgenden Schritte kennzeichnen:

- a) die zu beschichtende Oberfläche wird, falls sie nicht bereits H-aktive Gruppen enthält, durch eine chemische oder physikalische Behandlung, z.B. eine Plasmabehandlung, mit H-aktiven Gruppen versehen, die mit Isocyanatgruppen coreaktiv sind, wobei es sich insbesondere um Gruppen R_xH handelt, worin R_x unabhängig voneinander für $-O-$, $-NR_N-$ oder $-S-$ steht, worin R_N für Wasserstoff oder Niederalkyl steht,
- b) die Oberfläche enthaltend H-aktive Gruppen, die mit Isocyanatgruppen coreaktiv sind, wird mit einem Vinyltelomer der Formel I, wie vorstehend beschrieben, in Kontakt gebracht, wobei die Isocyanatgruppen des Vinyltelome-

ren kovalente Bindungen mit den H-aktiven Gruppen der Oberfläche ausbilden.

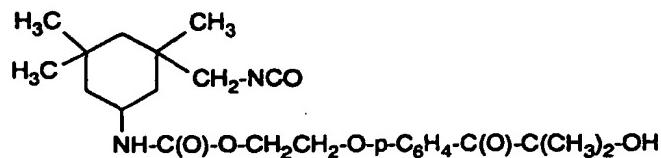
[0149] Bei den Oberflächen handelt es sich vorzugsweise um die Oberflächen von Kontaktlinsen. Die Struktur der erhaltenen Oberflächenschichten entspricht einer sogenannten Bürstenstruktur, die äußerst vorteilhaft ist.

5 [0150] Die nachfolgenden Beispiele erläutern den Gegenstand der Erfindung, ohne ihn jedoch, etwa auf den Umfang der Beispiele, zu beschränken. Prozente bei Mengenangaben sind Gewichtsprozente soweit nicht ausdrücklich anders angegeben. In den nachfolgenden Beispielen sind Temperaturen, wenn nicht anders angegeben, in Grad Celsius offenbar, Molekulargewichte, wie auch sonst in dieser Beschreibung, sind mittlere Molekulargewichte (Bezeichnung: "Mw"), wenn nicht ausdrücklich anders angegeben. Die erfindungsgemäßen Vinyltelomere werden in dieser Erfindungsbeschreibung auch als Phototelomere bezeichnet.

A-Beispiele: Herstellung von OCN-funktionellen Photoinitiatoren

Beispiel A1: Herstellung von

15



25

[0152] In einem 500 ml Kolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr wird unter Stickstoff eine Lösung von 11,125g (0,05 Mol) frisch destilliertem Isophorondiisocyanat (IPDI) in 50 ml trockenem Methylenchlorid mit einer Lösung von 11,2 g (0,05 Mol) 4'-(β-Hydroxyethoxy)-2-hydroxyprop-2-yl-phenon (Darocure® 2959) in 300 ml trockenem Methylenchlorid gemischt und nach Zugabe von 20 mg Dibutyl-zinndilaurat als Katalysator 48 Stunden bei Raumtemperatur gerüttelt. Der Verlauf der Umsetzung wird mittels Dünnschichtchromatographie auf Kieselgelplatten (60 F₂₅₄, Art. 5719 Merck) verfolgt (Laufmittel: Toluol/Acetonitril 7:3). Das entstandene Produkt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Eluent Toluol/Acetonitril 7:3) von geringen Mengen an nicht umgesetztem Darocure® 2959 und zweifach substituiertem IPDI befreit. Nach Eindampfen der reinen Fraktionen am Rotationsverdampfer wird ein farbloses Öl erhalten, das beim Abkühlen auf -16°C langsam kristallisiert und anschließend aus trockenem Diethylether umkristallisiert wird. Es werden 15,6g eines weißen kristallinen Produktes erhalten (70 % d. Th.), das einen Schmelzpunkt von 76°C aufweist.
 [0153] Der Isocyanatgehalt des Produktes wird durch Titration mit Dibutylamin in Toluol ermittelt: berechnet 2,242 mVal/g, gefunden 2,25 mVal/g.
 40 [0154] Die Methode ist in "Analytical Chemistry of Polyurethanes" (High Polymer Series XVI/Part III, D.S. David + H.B. Staley editors, Interscience Publishers, New York 1969 p. 86) beschrieben.

Beispiel A2: Herstellung von

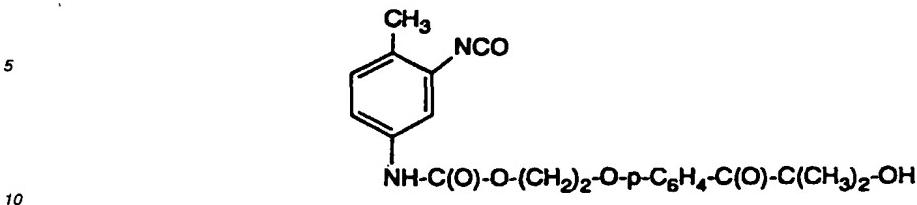
45



50

[0156] Analog Beispiel A1 werden 10,5 g (0,05 Mol) 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethyl-hexan (TMDI) mit 11,1 g (0,05 Mol) Darocure® 2959 in 400 ml trockenem Methylenchlorid bei Raumtemperatur unter Stickstoff während 40 Stunden umgesetzt. Es werden 14,5g (67% d. Th.) eines weißen kristallinen Produktes vom Schmelzpunkt 41-43°C erhalten.
 55 NCO Titration: berechnet 2,30 mVal/g, gefunden 2,36 mVal/g.

Beispiel A3: Herstellung von



- [0158] In der unter Beispiel A1 beschriebenen Apparatur werden 1,74 g (0,01 Mol) Toluylen-2,4-diisocyanat (TDI) in 20 ml Dichlormethan mit 2,24g (0,01 Mol) Darocure® 2959 gelöst in 60 ml trockenem Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird ohne Zusatz eines Katalysators während 48 Stunden bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 40°C gerührt, bis im Dünnschichtchromatogramm kein unumgesetztes Darocure® 2959 mehr nachgewiesen werden kann. Das Produkt wird durch Ausfällen der Reaktionslösung in 180 ml trockenem Petrolether (Sdp. 40-60°C) isoliert und anschliessend zweimal aus Dichlormethan/Petrolether 1:3 umkristallisiert.

[0159] Es wird ein weisses kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 124-125°C erhalten. Ausbeute 17,2g entsprechend 87 % der Theorie. OCN-Titration: berechnet 2,50 mVal/g gefunden 2,39 mVal/g.

Beispiel A4:

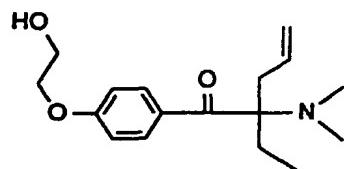
25 Herstellung der nachstehenden Verbindung:



- [0161] In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 2.92g (10 mmol) 2-Ethyl-2-dimethylamino-1-(4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl)-pent-4-en-1-on in 30 ml trockenem Methylenchlorid gelöst, und mit 2.22g (10 mmol) IPDI gelöst in 30 ml trockenem Methylenchlorid vermischt. Hierzu gibt man 2.0 mg des Katalysators DBTDL und röhrt 72 Std. bei RT. Der Reaktionsverlauf wird mit DC verfolgt (Laufmittel ist Toluol / Aceton 6:1). Danach wird die Reaktionslösung in Wasser eingerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und noch zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und am RV eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Toluol / Aceton 6:1). Es verbleiben 3.4 g (66%) eines gelben Oeles. Die Struktur wird mit Protonen-NMR, IR und Elementaranalyse verifiziert.

EP 0 793 541 B1

Die Herstellung von 2-Ethyl-2-dimethylamino-1-(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)-pent-4-en-1-on



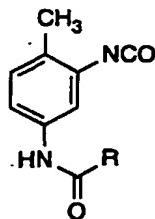
10

[0162] erfolgt in Anlehnung an die in EP-A-284,561 beschriebene Synthese in quantitativer Ausbeute. Es verbleiben
15 gelbliche Kristalle vom Smp. 80 - 82°C.

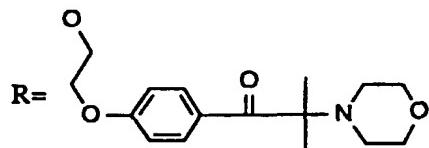
Beispiel A5:

[0163] In Analogie zu Beispiel A4 wird das nachfolgende Isocyanat hergestellt aus 1.17 g (4 mmol) 1(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-methyl-2-morpholino-propan-1-on, 0.7g (4 mmol) 2,4-TDI mit DBTDL als Katalysator in Methylenechlorid. Nach der Zugabe von 50 ml Ether und 200 ml Petrolether zum Reaktionsgemisch fällt die Zielverbindung in kristalliner Form aus. Diese wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält die
20 nachstehend wiedergegebene Verbindung mit einem Smp.von 97 - 102°C.

25



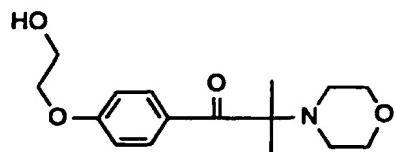
30



35

[0164] Die Herstellung von 1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-methyl-2-morpholino-propan-1-on

40



45

erfolgt in Anlehnung an die in der EP-A-088,050 beschriebene Synthese.

50

55

Beispiele A6:

In Analogie zu Beispiel A4 wird die nachstehende Verbindung hergestellt

5

10

15

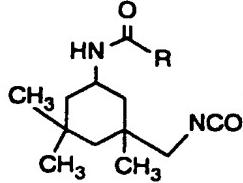
Beispiel A7:

In Analogie zu Beispiel A4 wird die nachstehende Verbindung hergestellt:

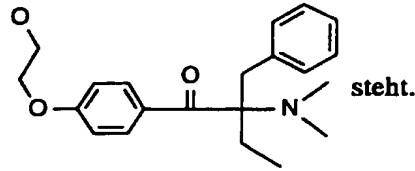
20

25

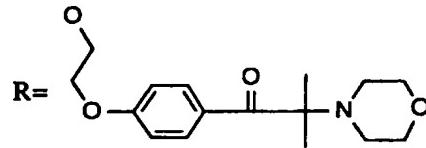
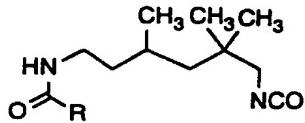
30



, wobei R für den Rest



steht.



B-Beispiele:

Beispiel B1:

35

40

45

Produkt A:

Lösung in 50 ml DMSO gefällt in 500 ml trockenem Diethylether,

Menge: 1,4g weisses Pulver, nach Trocknen im Hochvakuum über P₂O₅, 14 Stunden,

OCN-Gehalt: 0.041 mVal/g, durch Titration ermittelt,

IR-Spektrum: deutliche OCN-Absorptionsbande bei 2145 cm⁻¹,

Molekulargewicht: berechnet aus dem OCN-Gehalt: Mn etwa 25000 D, gemessen (Dampfdruckosmometrie) in DMF: Mn etwa 27600 +/- 3100 D,

Mittlerer Polymerisationsgrad: berechnet aus dem Molekulargewicht: DPn etwa 220.

55

Produkt B: Reaktionslösung in 50 ml Aceton ausgefüllt in 500 ml trockenem Diethylether,

Menge: 1,6 g weisses Pulver,

OCN-Gehalt: 0.191 mVal/g,

IR-Spektrum: starke OCN-Absorptionsbande bei 2145 cm⁻¹,

EP 0 793 541 B1

Molekulargewicht: berechnet aus dem OCN-Gehalt: Mn etwa 5260 D, gemessen (Dampfdruckosmometrie) in DMF: Mn etwa 5370 +/- 400 D,
Mittlerer Polymerisationsgrad: DPn etwa 44.

5 Beispiel B2:

[0168] Wie in Beispiel B1 beschrieben werden 3 g des funktionellen Photoinitiators und 7,5 g N-Vinylpyrrolidon unter analogen Reaktionsbedingungen miteinander umgesetzt. Es werden jedoch zunächst nur 30 ml Aceton im Photoreaktor vorgelegt. Dann werden unter ständiger UV-Bestrahlung die Lösung von 3 g Photoinitiator in 20 ml Aceton sowie die 10 Lösung von 7,5 g NVP in 20 ml Aceton simultan über 5 Stunden langsam zugetropft. Nach einer weiteren halben Stunde Bestrahlungszeit wird das Reaktionsprodukt, das in diesem Fall ganz in Lösung geblieben war, durch Ausfällen in 700 ml trockenem Diethylether isoliert und getrocknet. Ausbeute 5,63 g (53,6 % der Theorie), OCN-Gehalt: 0,266 mVal/g, Molekulargewicht: Mn etwa 3760.

15 Beispiele B3 bis B10:

[0169] Analog Beispiel B2 wird eine Reihe weiterer hydrophiler und hydrophober Vinylmonomere zu OCN-funktionellen Phototelomeren umgesetzt:

20 Beispiel B3: 3 g Photoinitiator aus Beispiel A1,

[0170]

25

Vinylmonomer:	10 g DMA	
OCN-Gehalt (mVal/g):	0,236	Mn: 4240

30 Beispiel B4: 3 g Photoinitiator aus Beispiel A2,

[0171]

35

Vinylmonomer:	12 g Diethylenglykolmonomethylethermethacrylat	
OCN-Gehalt (mVal/g):	0,122	Mn: 8200

40 Beispiel B5: 3 g Photoinitiator aus Beispiel A3,

[0172]

45

Vinylmonomer:	12 g 2-(N,N-Dimethylaminoethyl)methacrylat	
OCN-Gehalt (mVal/g):	0,568	Mn: 1760

50 Beispiel B6: 3 g Photoinitiator aus Beispiel A4,

[0173]

55

Vinylmonomer:	17 g TRIS	
OCN-Gehalt (mVal/g):	0,444	Mn: 2250

EP 0 793 541 B1

Beispiel B7: 3 g Photoinitiator aus Beispiel A1,

[0174]

5

Vinylmonomer:	10 g MMA	
OCN-Gehalt (mVal/g):	0,068	Mn: 14700

10

Beispiel B8: 3 g Photoinitiator aus Beispiel A1,

[0175]

15

Vinylmonomer:	22 g 2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutylmethacrylat	
OCN-Gehalt (mVal/g):	0,30	Mn: 3340

20

Beispiel B9: 3 g Photoinitiator aus Beispiel A1,

[0176]

25

Vinylmonomer:	20 g 3-(Pentamethyldisiloxy)propylmethacrylat	
OCN-Gehalt (mVal/g):	0,140	Mn: 7160

30

Beispiel B10: 3 g Photoinitiator aus Beispiel A1,

[0177]

35

Vinylmonomer:	15 g Glycidylmethacrylat	
OCN-Gehalt (mVal/g):	0,089	Mn: 11200

40

[0178] C-Beispiele: Oberflächenmodifizierung mittels OCN-Phototelomeren an Filmen und flachen Substraten

Beispiele C1-C4:

45

[0179] Filme aus verschiedenen Polymermaterialien, die reaktive Gruppen aufweisen, werden auf der Oberfläche mit der Lösung des gemäss Beispiel B1 hergestellten Phototelomeren in einem geeigneten Lösungsmittel (Konz. ~ 20 Gew.%) benetzt, wobei als Technik Tauchen, Sprühen und Bestreichen angewendet wird. Die so behandelten Filme werden unter trockenem Stickstoff 24 Stunden auf 60°C erhitzt und anschliessend durch Waschen mit Aceton von nicht umgesetztem Phototelomer befreit. Nach dem Trocknen unter Lichtausschluss werden die Filme mittels FTIR-Mikroskopie analysiert.

55

	Beispiel	Polymerfilm	Mn	Lösungsmittel	IR-Banden (cm ⁻¹)
5	C1	Polyvinyl-alkohol	~ 70'000	DMSO	PVP: 1660 (C=O) 1440-1470 (C-H) 1280 (C-N)
10	C2	Chitosan	~ 145'000	DMSO	PVP: 1660 (C=O) 1440-1470 (C-H) 1280 (C-N)
15	C3	Collagen	~ 80'000	DMSO	PVP: 1660 (C=O) 1440-1470 (C-H) 1280 (C-N)
20	C4	Polyvinyl-alkohol vernetzt mit 1 % TMDI	-	MEK+1 % DMSO	PVP: 1660 (C=O) 1440-1470 (C-H) 1280 (C-N)

TMDI = Trimethylhexandiisocyanat, MEK = Methylmethyleketon

25
Beispiel C5:

- [0180] Flache Platten (5 x 5 x 0,5 cm) aus a) Polyurethan, b) Glas und c) mit Kapton-Polyimid beschichtetem Aluminium werden einer herkömmlichen Behandlung mit einem Argon-Plasma in Gegenwart von n-Heptylamin unterworfen.
 30 Durch dieses Verfahren wird ein Film von einigen Nanometern Dicke auf den Substraten erzeugt, der reaktive Aminogruppen aufweist. Wie in den Beispielen C1 bis C4 beschrieben werden die so vorbehandelten Platten mit einer Lösung des Produktes A aus Beispiel B1 in DMSO behandelt. Auf diese Weise wird ein hydrophiles coating aus Poly-Vinylpyrrolidon auf den Platten erzeugt, das eine Bürstenstruktur aufweist. Folgende Kontaktwinkel werden mit einem Krüss G40 Instrument an diesen Platten gemessen:

35

	Substrat a)	Substrat b)	Substrat c)	
40	Kontaktwinkel unbehandelt [°]:	78	46	96
	Kontaktwinkel behandelt [°]:	38	36	42

45
Beispiel C6: (Plasma-behandelter Silikonfilm)

- [0181] Ein Silikongummi-Film, der durch UV-Härtung von PS-2067 (Petrarch Hüls America Inc., Bristol USA), das auf einer Folanorm Folie (Folex, Zürich, Schweiz) zu einem Ueberzug aufgestrichen wurde, erzeugt wurde, wird bei 80°C und 10⁻³ Torr ausgeheizt. Anschliessend wird der Film in einen handelsüblichen 13,6 Megahertz Radiofrequenz Plasmareaktor plaziert, und das System wird auf 0,1 mbar evakuiert. Bei diesem Druck, einem Sauerstoff-Fluss von 10 Standardkubikzentimetern und 40 Watt Stromleistung wird der Film 30 Sekunden einem Sauerstoffplasma ausgesetzt.
 50 Nach Abschalten des Plasmas und Belüften des Reaktors wird der Film an der Luft gelagert.

Beispiel C7: (Polybutadienfilm, Plasma-behandelt)

- 55 [0182] Auf einer Folanorm Trägerfolie wird aus einer THF-Lösung von Poly-1,2-butadien (syndiotaktisches Polybutadien, Polysciences Inc, Produkt 16317) in einer Stickstoffatmosphäre ein 0,5 Millimeter dicker Film gegossen. Der Film wird wie in Beispiel C6 beschrieben einer Behandlung mit Sauerstoffplasma unterzogen.

EP 0 793 541 B1

Beispiel C8:

5 [0183] Aus einer Mischung von 92 % 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), 7,7 % Ethylenglycoldimethacrylat und 0,3 % Irgacure® 184 (0,3 %) wird auf einer Folanorm Trägerfolie ein Film gegossen und durch UV-Bestrahlung in üblicher Weise ausgehärtet.

Beispiel C9:

10 [0184] Eine 10 %-ige DMSO-Lösung von 99 % Polyvinylalkohol (PVA), Mn 72000, Fluka AG, Schweiz), und 1 % Isophoroniisocyanat (Aldrich) wird auf Folanorm zu einem Film ausgestrichen und durch zweistundiges Erhitzen auf 70°C zuletzt bei 0,01 Ton ausgehärtet. Der Film wird durch Waschen mit THF von DMSO sowie überschüssigem IPDI und anschliessend während 6 Stunden bei 80°C und 0,001 Ton von restlichem Lösungsmittel befreit.

15 [0185] Die folgende Tabelle zeigt die Kontaktwinkel (Krüss G40) von Polymerfilmen wie in den Beispielen C6 bis C9 beschrieben, die nach der in Beispiel C1 wiedergegebenen Methode mit dem in Beispiel B2 hergestellten OCN-funktionalen NVP-Phototelomer behandelt wurden.

20

25
30

Beispiel	Material (Film)	Kontaktwinkel [°]	
		unbehandelt	behandelt
C10	Silikon (C6)	100,4	54,5
C11	Polybutadien (C7)	79,5	46,2
C12	Poly-HEMA (C8)	78,4	38,5
C13	PVA (C9)	47,1	32,5

Beispiel C14:

35 [0186] Von Salzen freigewaschene und gefriergetrocknete weiche Hydrogellinsen (STD-Cibasoft™, Tefilcon, CIBA Vision, Atlanta, USA) auf der Basis von vernetztem Poly-HEMA werden während 12 Stunden mit einer Lösung eines Phototelomeren (1 g in 10 ml trockenem DMSO), die 10 mg Dibutylzinndilaurat als Katalysator enthält, behandelt. Eingesetzt werden die Phototelomeren, die in den Beispielen B1 (A), B1 (B), B3, B4 und B5 beschrieben sind. Danach werden die Linsen sorgfältig mit Aceton und mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 0,1 mbar getrocknet. Die folgende Tabelle gibt die Kontaktwinkel der so behandelten und anschliessend in phosphatgepufferter (pH 7,4) physiologischer Kochsalzlösung autoklavierten (120°C, 30 Minuten) Linsen an. Die Daten zeigen, dass durch die Behandlung eine hydrophile Oberfläche auf den Linsen erzeugt wurde.

45
50
55

Beispiel	Phototelomer von Beispiel	Kontaktwinkel	
		unbehandelt	behandelt
a)	B1 (A)	78	52
b)	B1 (B)	78	46
c)	B3	78	42
d)	B4	78	36
e)	B5	78	50

Beispiel C15:

[0187] Verschiedene Kontaktlinsen werden in üblicher Weise einer Plasmabehandlung unterzogen, in Gegenwart von Ammoniakgas oder von n-Heptylamin, um reaktive Aminogruppen auf der Oberfläche zu erzeugen, die so vorbehandelten Linsen werden anschliessend wie in Beispiel C1 beschrieben mit einer Lösung des in Beispiel B2 hergestellten PVP-Phototelomeren behandelt. Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Kontaktwinkel (Krüss G40 Instrument) zeigen, dass die behandelten und anschliessend autoklavierten Kontaktlinsen eine hydrophile Oberfläche besitzen.

10

	Beispiel	Kontaktlinsen-Material	Plasmagas	Kontaktwinkel	
				unbehandelt	behandelt
15	a)	Tefilcon	Ammoniak	-	32
	b)	Silikon*	Ammoniak	104	52
	c)	Silikon*	Heptylamin	104	48
	d)	Atlafilcon A	Heptylamin	-	37

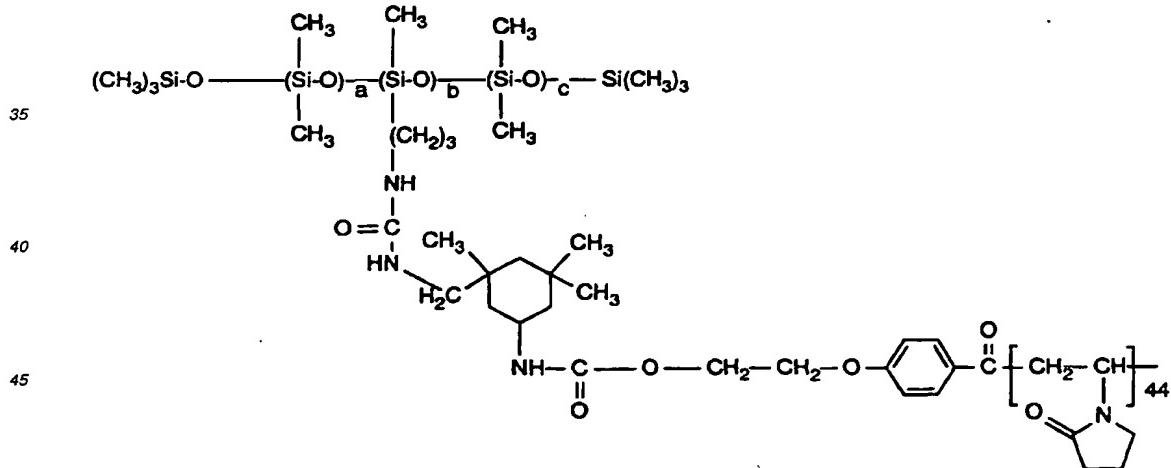
*Das eingesetzte Silikonmaterial ist ein Copolymer, das aus 15 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 Gew.-% TRIS und 70 Gew.-% eines Polydimethylsiloxan-Makromeren mit einem mittleren Molekulargewicht Mn von etwa 4000 besteht, das zwei terminale Hydroxybutylgruppen besitzt, die jeweils mit Isocyanatoethylmethacrylat terminiert wurden.

25

D-Beispiele:

Beispiel D1: Herstellung eines Kammpolymeren unter Verwendung eines OCN-funktionellen Phototelomeren

30



50

[0189] In einem 250 ml Kolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr wird unter trockenem Stickstoff eine Lösung von 11,78g (0,00224 Mol) des in Beispiel B1 beschriebenen OCN-terminierten Poly-(N-vinylpyrrolidon)-Telomeren B in 100 ml trockenem DMSO mit 4,37 g Aminoalkyl-polydimethylsiloxan (0,515 mVal NH₂/g, Petrarch PS 813®; Mn ~ 3000, b = 3, a+c = 37) gelöst in 50 ml trockenem Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend 1 Stunde auf 40°C erwärmt. Nach dem Verdampfen des Dichlormethans am Rotationsverdampfer wird die viskose DMSO-Lösung des amphiphilen PDMS-

EP 0 793 541 B1

Poly-NVP-Kammpolymeren durch Ausfällen in 1000 ml trockenem Diethylether isoliert. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten zuletzt im Hochvakuum bei 40°C und 10^{-4} Torr werden 15,9g (98 % der Theorie) eines zähviskosen farblosen Produktes erhalten, das oberflächenaktive Eigenschaften aufweist. Das IR-Spektrum zeigt keine OCN-Absorption mehr.

5

Beispiele D2-D6:

[0190] Analog Beispiel D1 werden weitere Block- und Kammpolymere aus den beschriebenen OCN-funktionellen Phototelomeren durch Umsetzung mit aminofunktionellen Makromeren erhalten. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst, wobei in den Strukturformeln "Z_x" den jeweiligen über eine Harnstoffbrücke gebundenen Rest des Phototelomeren bedeutet. Dabei gibt der Index "x" die jeweilige Nummer des Phototelomer-Beispiels aus der Reihe der B-Beispiele an.

15

Tabelle:

20

Bei-	aminofunktio-	Verbindung	Struktur	Aus-
spiel	nelles Makromer	nach Bsp.	(Produkt)	beute
B1 - B10				

25

D2	X-22-161c (Shin Etsu, JP) 7,8 g (0,43 mVal NH ₂ /g) $\overline{M} \sim 4600$	12,63 g B1A (3,36 mMol)	a	19,6 g (96%)
----	--	----------------------------	---	-----------------

30

D3	Jeffamin® T 403	14,3 g B6	b	17,0g
----	-----------------	-----------	---	-------

35

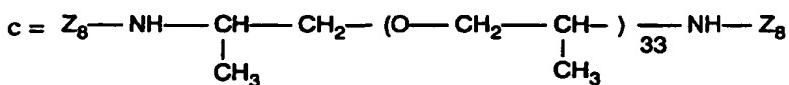
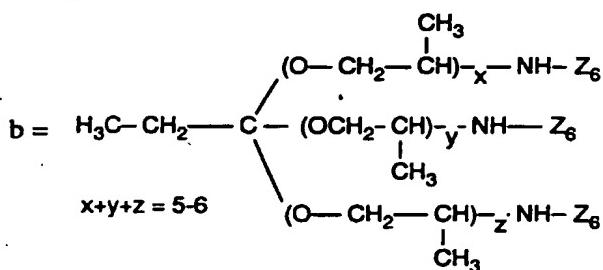
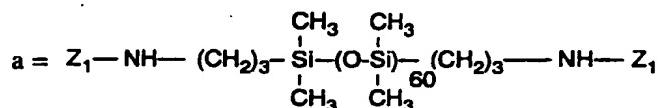
40

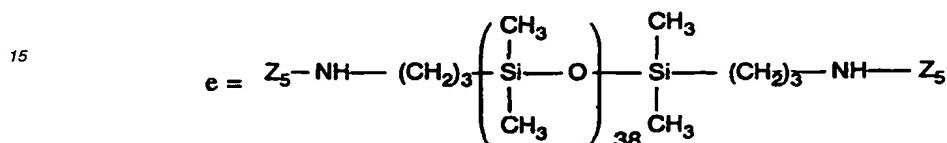
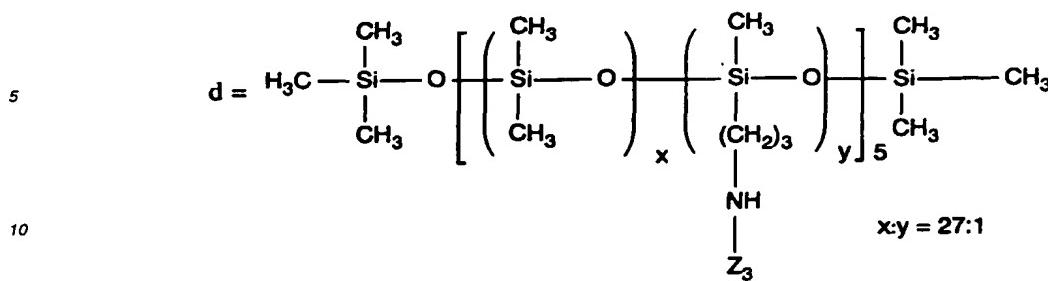
45

50

55

		(Texaco, USA)	(6,36 mMol)		(99,4%)
		2,8 g (6,38 mVal NH ₂ /g)			
5	D4	Jeffamin® D2000 (Texaco, USA)	6,6 g B8 (2,0 mMol)	c	10,2g (96%)
10		4,0 g (1 mVal NH ₂ /g)			
15	D5	KF-8003 (Shin Etsu, JP)	9,55 g B3 (2,25 mMol)	d	13,9 g (98%)
20		4,6 g (0,49 mVal NH ₂ /g)			
25	D6	X-22-161B (Shin Etsu, JP)	4,0 g B5 (2,29 mMol)	e	6,85 g (95,4%)
		3,23 g (0,699 mVal NH ₂ /g)			
		<u>M~ 2900</u>			





20

worin Z_1 , Z_3 , Z_5 , Z_6 und Z_8 die entsprechenden Reste aus den Beispielen B1, B3, B5, B6 und B8 bedeuten.

Beispiel E1: (Herstellung eines polymerisierbaren Makromonomeren)

25

[0191] Unter Anwendung der in Beispiel D1 angeführten Reaktionsbedingungen werden 37,6 g (0,01 Mol) des in Beispiel B2 beschriebenen OCN-funktionellen PVP-Phototelomeren mit 1,31 g 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) in 250 ml trockenem DMSO umgesetzt, wobei 10 mg Dibutylzinnidlaurat als Katalysator zugesetzt werden. Nach dem Ausfällen in trockenem Diethylether und Trocknen bei 10^{-4} Torr werden 38,8 g eines weissen, pulverigen Produkts erhalten.

30

Patentansprüche

- ### 1. Vinyltelomere der Formel I.

$$^{35} \text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{PI}^+(\text{A})_p\text{R}_q$$

worin

40 PI* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht,
A für einen bivalenten, substituierten 1,2-Ethylenrest steht, der sich von einem copolymerisierbaren Vinylmonomer dadurch ableitet, dass die Vinyl-Doppelbindung durch eine Einfachbindung ersetzt ist.
R_a für eine einwertige Gruppe steht, die geeignet ist, als Kettenabbrecher einer Polymerisation zu dienen, und
p für eine ganze Zahl von 3 bis 500 steht.

- 45 2. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Photoinitiator der Formel B

OCN-PI^{**}-R_{2c} (B)

50 worin PI^* wie in Anspruch 1 definiert ist und R_{aa} für den Teil eines Photoinitiatoren steht, der bei einer Aufspaltung des Photoinitiatoren das weniger reaktive Radikal bildet, mit einem Vinylmonomer auf an sich bekannte Weise umgesetzt wird.

- 55 3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Einwirkung von UV-Bestrahlung erfolgt.

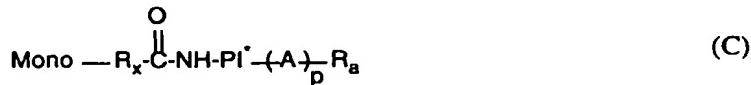
4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung enthaltend einen Photoinitiator der Formel B und eine zweite Lösung enthaltend ein Vinylmonomer während der UV-Bestrahlung simultan zudosiert

EP 0 793 541 B1

werden.

5. Polymerisierbare Verbindungen der Formel C,

5



10

worin Mono für einen einwertigen Rest eines Vinylmonomeren steht, von dem die Gruppe R_x -H entfernt ist,

R_x unabhängig voneinander für eine Bindung, -O-, -NR_N- oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,

15

PI* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht,

A für einen bivalenten, substituierten 1,2-Ethylenrest steht, der sich von einem copolymerisierbaren Vinylmonomer dadurch ableitet, dass die Vinyl-Doppelbindung durch eine Einfachbindung ersetzt ist,

R_a für eine einwertige Gruppe steht, die geeignet ist, als Kettenabbrerer einer Polymerisation zu dienen, und p für eine ganze Zahl von 3 bis 500 steht.

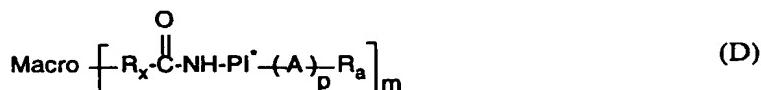
20

6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel C gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Vinyltelomer der Formel I, wie in Anspruch 1 definiert, auf an sich bekannte Weise mit einem Vinylmonomer umgesetzt wird, das mindestens eine Gruppe R_x -H enthält, worin R_x für -O-, -NR_N- oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht.

25

7. Unvernetzte aber gegebenenfalls vernetzbare Blockcopolymere der Formel D,

30



35

worin Macro für einen m-wertigen Rest eines Makromeren steht, von dem die Anzahl von m Gruppen R_x -H entfernt ist,

R_x unabhängig voneinander für eine Bindung, -O-, -NR_N- oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,

PI* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht,

40

A für einen bivalenten, substituierten 1,2-Ethylenrest steht, der sich von einem copolymerisierbaren Vinylmonomer dadurch ableitet, dass die Vinyl-Doppelbindung durch eine Einfachbindung ersetzt ist, jedes R_a unabhängig voneinander für eine einwertige Gruppe steht, die geeignet ist, als Kettenabbrerer einer Polymerisation zu dienen,

p unabhängig von m für eine ganze Zahl von 3 bis 500 steht und

45

m für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.

50

8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel D gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein Makromer der Formel A:



55

worin Macro, R_x und m wie in Anspruch 7 definiert sind, abgesehen davon, dass R_x von einer Bindung verschieden ist, mit einem Vinyltelomeren der Formel I auf an sich bekannte Weise umgesetzt wird,



worin PI*, A, R_a und p wie in Anspruch 7 definiert sind.

EP 0 793 541 B1

9. Polymere, bei denen es sich um die Polymerisationsprodukte eines polymerisationsfähigen Gemisches handelt, das die folgenden Bestandteile enthält:
- 5 a) eine polymerisationsfähige Verbindung der Formel C wie in Anspruch 5 definiert,
b) gegebenenfalls ein copolymerisierbares Vinylmonomer
c) einen copolymerisierbaren Vernetzer.
- 10 10. Polymere, bei denen es sich um die Polymerisationsprodukte eines polymerisationsfähigen Gemisches handelt, das die folgenden Bestandteile enthält:
- 15 aa) eine polymerisationsfähige Verbindung der Formel D wie in Anspruch 7 definiert, worin im Bestandteil -(A)_p- eine reaktive Gruppe enthalten ist,
bb) gegebenenfalls ein copolymerisierbares Vinylmonomer
cc) einen Vernetzer, der mit der reaktiven Gruppe im Bestandteil -(A)_p- der Verbindung der Formel D coreaktiv ist.
- 20 11. Verfahren zur Herstellung eines Polymeren gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a), b), und c), wie in Anspruch 9 definiert, oder die Komponenten aa), bb), und cc), wie in Anspruch 10 definiert, auf an sich bekannte Weise polymerisiert werden.
- 25 12. Formkörper enthaltend im wesentlichen ein Polymer gemäß Anspruch 9 oder 10.
13. Formkörper gemäß Anspruch 12, bei dem es sich um eine Kontaktlinse handelt.
14. Verwendung eines Vinyltelomeren der Formel I, wie in Anspruch 1 definiert, zur Beschichtung von Oberflächen.
- 30 15. Verwendung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Oberflächen um die Oberflächen von Kontaktlinsen handelt.

Claims

- 35 1. Vinyl telomers of formula I



wherein

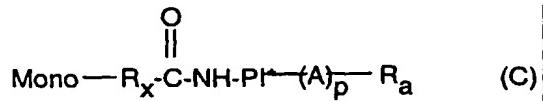
- 45 PI* is a bivalent radical of a photoinitiator,
A is a substituted bivalent 1,2-ethylene radical derivable from a copolymerisable vinyl monomer by replacing the vinyl double bond with a single bond,
R_a is a monovalent group that is suitable to act as a polymerisation chain-reaction terminator, and
p is an integer from 3 to 500.
- 50 2. A process for the preparation of a compound of formula I according to claim 1, which comprises reacting a photoinitiator of formula B



55 wherein PI* is as defined in claim 1 and R_{aa} is the moiety of a photoinitiator that forms the less reactive free radical on cleavage of the photoinitiator, with a vinyl monomer in a manner known *per se*.

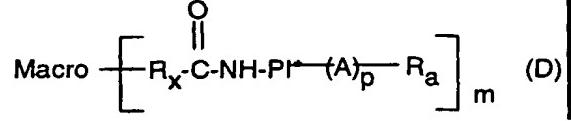
EP 0 793 541 B1

3. A process according to claim 2, which comprises carrying out the reaction under the action of UV irradiation.
4. A process according to claim 3, wherein a solution comprising a photoinitiator of formula B and a second solution comprising a vinyl monomer are simultaneously metered in during UV irradiation.
5. A polymerisable compound of formula C



15 wherein Mono is a monovalent radical of a vinyl monomer from which the group $\text{R}_x\text{-H}$ has been removed,
 each R_x , independently of the others, is a bond, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_N-$ or $-\text{S}-$ wherein R_N is hydrogen or $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -alkyl,
 PI^* is a bivalent radical of a photoinitiator,
 20 A is a substituted bivalent 1,2-ethylene radical derivable from a copolymerisable vinyl monomer by replacing
 the vinyl double bond with a single bond,
 R_a is a monovalent group that is suitable to act as a polymerisation chain-reaction terminator, and
 p is an integer from 3 to 500.

6. A process for the preparation of a compound of formula C according to claim 5, wherein a vinyl telomer of formula I as defined in claim 1 is reacted in a manner known *per se* with a vinyl monomer that contains at least one $\text{R}_x\text{-H}$ group, wherein R_x is $-\text{O}-$, $-\text{NR}_N-$ or $-\text{S}-$, R_N being hydrogen or lower alkyl.
7. A block copolymer of formula D that is uncrosslinked, but if desired, crosslinkable,

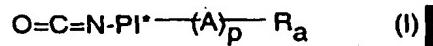


35 wherein Macro is an m-valent radical of a macromer from which the number m of groups $\text{R}_x\text{-H}$ has been removed,
 each R_x , independently of the others, is a bond, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_N-$ or $-\text{S}-$ wherein R_N is hydrogen or $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -alkyl,
 40 PI^* is a bivalent radical of a photoinitiator,
 A is a substituted bivalent 1,2-ethylene radical derivable from a copolymerisable vinyl monomer by replacing
 the vinyl double bond with a single bond,
 each R_a , independently of the others, is a monovalent group that is suitable to act as a polymerisation chain-
 reaction terminator, and
 45 p, independently of m, is an integer from 3 to 500 and
 m is an integer from 1 to 100.

8. A process for the preparation of a compound of formula D according to claim 7, which comprises reacting a macromer of formula A:



55 wherein Macro, R_x and m are as defined in claim 7 except that R_x is other than a bond, in a manner known *per se* with a vinyl telomer of formula I



5

wherein PI*, A, R_a, and p are as defined in claim 7.

9. A polymer, which is a polymerisation product of a polymerisable mixture that comprises the following components:

- 10 a) a polymerisable compound of formula C as defined in claim 5,
 b) if desired a copolymerisable vinyl monomer,
 c) a copolymerisable crosslinker;

15 10. A polymer, which is a polymerisation product of a polymerisable mixture that comprises the following components:

- aa) a polymerisable compound of formula D as defined in claim 7, in which a reactive group is present in the component -(A)_p,
 bb) if desired a copolymerisable vinyl monomer,
 20 cc) a crosslinker that is co-reactive with the reactive group in the component -(A)_p of the compound of formula D.

11. A process for the preparation of a polymer according to claim 9 or 10, which comprises polymerising components
 a), b) and c) as defined in claim 9, or components aa), bb) and cc) as defined in claim 10, in a manner known per
 25 se.

12. A moulding comprising essentially a polymer according to claim 9 or 10.

13. A moulding according to claim 12, which is a contact lens.

30 14. The use of a vinyl telomer of formula I as defined in claim 1 for the coating of surfaces.

15. Use according to claim 14, wherein the surfaces are the surfaces of contact lenses.

35 Revendications

1. Des téloïmères vinyliques de formule I



40

où

PI* signifie un reste bivalent d'un photoinitiateur,

A signifie un reste 1,2-éthylène bivalent substitué pouvant être dérivé d'un monomère vinylique copolymérisable pour remplacer la double liaison vinylique par une simple liaison,

R_a signifie un groupe monovalent qui est approprié pour servir de rupteur de la chaîne d'une polymérisation, et p signifie un nombre entier de 3 à 500.

2. Un procédé de préparation d'un composé de formule I selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir de manière connue un photo-initiateur de formule B



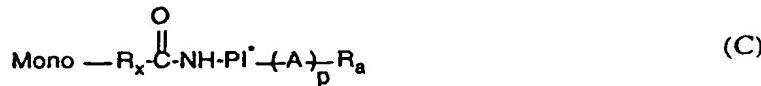
55 où PI* est tel que défini à la revendication 1 et R_{aa} signifie une partie d'un photoinitiateur qui forme le groupe le moins réactif lors de la scission du photoinitiateur, avec un monomère vinylique.

3. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction sous l'action du rayonnement UV.

EP 0 793 541 B1

4. Un procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que, pendant le rayonnement UV, on ajoute simultanément par dosage, une solution contenant un photoinitiateur de formule B et une seconde solution contenant un monomère vinylique.

5. Les composés polymérisables de formule C



où Mono signifie un reste monovalent d'un monomère vinylique duquel le groupe $\text{R}_x\text{-H}$ a été retiré,

15 R_x signifie indépendamment de l'autre, une liaison, -O-, -NR_N- ou -S- où R_N signifie l'hydrogène ou un groupe C₁-C₆-alkyle,

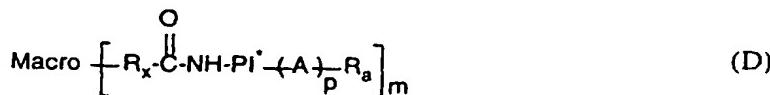
PI* signifie un reste bivalent d'un photoinitiateur,

A signifie un reste 1,2-éthylène bivalent substitué pouvant être dérivé d'un monomère vinylique copolymérisable pour remplacer la double liaison vinylique par une simple liaison,

20 R_a signifie un groupe monovalent qui est approprié pour servir de rupteur de la chaîne d'une polymérisation, et p signifie un nombre entier de 3 à 500.

6. Un procédé de préparation d'un composé de formule C selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir de manière connue un téloïmère vinylique de formule I tel que défini à la revendication 1, avec un monomère vinylique qui contient au moins un groupe $\text{R}_x\text{-H}$ où R_x signifie -O-, -NR_N- ou -S-, où R_N signifie l'hydrogène ou un groupe C₁-C₆-alkyle.

25 7. Des copolymères séquencés de formule D non réticulés, mais éventuellement réticulables



35 où Macro signifie un reste m-valent d'un macromère duquel le nombre m de groupes $\text{R}_x\text{-H}$ a été retiré,

40 R_x signifie indépendamment de l'autre, une liaison, -O-, -NR_N- ou -S- où R_N signifie l'hydrogène ou un groupe C₁-C₆-alkyle,

PI* signifie un reste bivalent d'un photoinitiateur,

A signifie un reste 1,2-éthylène bivalent substitué pouvant être dérivé d'un monomère vinylique copolymérisable pour remplacer la double liaison vinylique par une simple liaison,

chaque R_a signifie indépendamment de l'autre, un groupe monovalent qui est approprié pour servir de rupteur de la chaîne d'une polymérisation,

45 p signifie indépendamment de m un nombre entier de 3 à 500, et m signifie un nombre entier de 1 à 100.

- 50 8. Un procédé de préparation d'un composé de formule D selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on fait réagir de manière connue un macromère de formule A:



55 où Macro, R_x et m sont tels que définis à la revendication 7, sauf que R_x a une signification autre qu'une liaison, avec un téloïmère vinylique de formule I



où PI*, A, R_a et p sont tels que définis à la revendication 7.

EP 0 793 541 B1

9. Des polymères qui sont des produits de polymérisation d'un mélange polymérisable comprenant les composants suivants:
- 5 a) un composé polymérisable de formule C tel que défini à la revendication 5,
 b) éventuellement, un monomère vinylique copolymérisable,
 c) un agent de réticulation copolymérisable.
10. Des polymères qui sont des produits de polymérisation d'un mélange polymérisable comprenant les composants suivants:
- 10 a) un composé polymérisable de formule D tel que défini à la revendication 7, où dans le composant -(A)_p- un groupe réactif est contenu,
 bb) éventuellement, un monomère vinylique copolymérisable,
 cc) un agent de réticulation qui est co-réactif avec le groupe réactif dans le composant -(A)_p- du composé de formule D.
- 15 11. Un procédé de préparation d'un polymère selon la revendication 9 ou la revendication 10, caractérisé en ce qu'on polymérisé de manière connue les composants a), b) et c) tels que définis à la revendication 9, ou les composants aa), bb) et cc) tels que définis à la revendication 10.
- 20 12. Un moulage contenant essentiellement un polymère selon la revendication 9 ou la revendication 10.
13. Un moulage selon la revendication 12, qui est une lentille de contact.
- 25 14. L'utilisation d'un téiomère vinylique de formule I tel que défini à la revendication 1, pour l'enrobage de surfaces.
- 15 15. L'utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que les surfaces sont des surfaces de lentilles de contact.

30

35

40

45

50

55